

Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ХУДОЯРОВА ОЛЬГА СТЕПАНІВНА**

**УДК 663.6+628.543+665.013**

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**КОМПЛЕКСНЕ СОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ**  
**ВОД ВІД СУЛЬФІД- ТА КУПРУМ(II)-ІОНІВ**

05.17.21 – технологія водоочищення

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ О. С. Худоярова

Науковий керівник Ранський Анатолій Петрович, доктор хімічних наук, професор

Вінниця 2021

## АНОТАЦІЯ

*Худоярова О. С.* Комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 «Технологія водоочищення» (16 – Хімічна та біоінженерія) – Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуального науково-практичного завдання з комплексного очищення промислових стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) та отримання кінцевих пластичних масил.

Систематизовано і узагальнено дані щодо особливостей використання сорбційних методів очищення стічних вод окремих промислових виробництв від забруднювачів, а саме, очищення технічної води виробництва безалкогольних напоїв від органічних домішок, очищення промивної води процесу міднення від купрум(II)-іонів та сульфідно-лужних розчинів хімічних і нафтохімічних виробництв від сульфід- і гідросульфід-іонів. Показано, що важливим при цьому є не лише очищення води та повторне її використання в замкнених виробничих циклах, а і отримання, як іншої складової процесу водоочищення, кінцевих товарних продуктів. Надано інформацію щодо інтенсифікації сорбційного очищення стічних вод фізичними методами та збільшення селективної сорбційної ємності сорбентів модифікуванням їх поверхні.

Встановлено можливість регенерації відпрацьованого (після стадії очищення цукрового сиропу) сумішевого сорбенту (AB + K), що складався із активованого вугілля (AB) марки Деколар А і кізельгуру (K) промислових марок Бекогур 200 і Бекогур 3500, з метою подальшого його використання для локального сорбційного очищення стічних вод окремих виробництв. Показано, що стадійне оброблення відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) водою, а

далі 1,25 % NaOH (або послідовно 1 % NaOH та 4 % HCl) дозволяє на 100 % відновити сорбційну ємність дослідженого сорбенту. Встановлено раціональні параметри процесу регенерації сумішевого сорбенту (AB + K): масове співвідношення (AB + K) : H<sub>2</sub>O = 1 : 4; час проведення регенерації 45–60 хв; температура процесу 50–60 °C; інтенсивність перемішування реакційної маси 200 об/хв. Рентгенофазовим дослідженням поверхні зразків сумішевого сорбенту (AB + K) підтверджено, що відновлення після регенерації його сорбційної ємності пов'язано з проходженням, в першу чергу, кислотно-основних хімічних реакцій на матричній поверхні сорбентів. Встановлена можливість ефективного використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) для очищення водних розчинів виробництва безалкогольних напоїв від органічних домішок. Розроблено принципову технологічну схему ділянки регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) та очищення промислової води в замкнених циклах виробництва безалкогольних напоїв від органічних домішок. Рефрактометричним методом визначено залишкову кількість цукру у водних розчинах після регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) та встановлено, що кількість органічних домішок за один цикл зменшується в 2,9 рази, що вказує на ефективність запропонованого методу очищення.

З метою встановлення можливості використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) для локального сорбційного очищення сульфідно-лужних стічних вод підприємств хімічної (нафтохімічної) промисловості від S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>-іонів, досліджено адсорбційне очищення модельних сульфідно-лужних розчинів, які за концентрацією загального сульфуріу наближені до стічних вод Кременчуцького НПЗ (ПАТ «Укртатнафта»). Модельні розчини містили сульфід- та гідросульфід-іони з концентрацією, відповідно, 1,01 та 0,18 моль/дм<sup>3</sup> (9 % S<sub>заг</sub>) та 1,40 та 0,21 моль/дм<sup>3</sup> (12 % S<sub>заг</sub>). Показано, що при співвідношенні розчин : (AB + K) = 100 : 40 за температури 20–25 °C і часу експозиції 24 год ступінь вилучення загального сульфуріу (S<sub>заг</sub>) із розчинів складає 96,6 %, що підтверджує ефективне використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) та можливість його практичного використання. Встановлено, що

величина адсорбції сульфід- і гідросульфід-іонів на дослідженому сумішевому сорбенті суттєво залежить від вихідної концентрації натрію сульфідів в розчині. У випадку більш концентрованого розчину окрім адсорбції на поверхні сорбенту має місце адсорбція, що пов'язана із внутрішньодифузійними процесами. Рентгенофазовим аналізом поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) підтверджено аморфний склад активованого вугілля та наявність основного кристобаліта  $\text{SiO}_2$ , 4,02, а також цілої низки піків різних модифікацій (кубічної, орторомбічної)  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Для оцінки можливості застосування регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) для очищення промивних вод електрохімічного міднення від купрум(II)-іонів проведено адсорбційне вилучення іонів купруму(II) з модельних розчинів. Отримана ізотерма адсорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на сумішевому сорбенті (AB + K) відноситься до III-го типу за класифікацією С. Брунауера, з характерним вигином, який зумовлений більш слабкою взаємодією адсорбат – адсорбент в порівнянні із взаємодією адсорбат – адсорбат. Встановлено, що ступінь вилучення купрум(II)-іонів із досліджених розчинів з концентрацією  $150 \text{ мг/дм}^3$  складає лише 23,3 %. Отримані дані вказують на незначну адсорбцію  $\text{Cu}^{2+}$  регенованим сумішевим сорбентом (AB + K), що пояснюється як природою адсорбата, так і морфологією адсорбента після його кислотно-лужного активування. В області низьких значень рН ступінь сорбції невелика, так як карбоксильні і фенольні групи сорбенту протоновані, при досить низьких концентраціях купруму(II) іони гідрогену конкурують за вільні сорбційні центри. Встановлено, що без додаткового активування (модифікації) матричної поверхні сорбентів (AB + K) використання даного методу не доцільне.

З метою підвищення ефективності вилучення катіонів купруму(II) з гальванічних промивних вод процесу міднення проведено модифікування сорбційної поверхні регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) сульфідно-лужними розчинами. Встановлено, що використання сумішевого сорбенту, поверхня якого модифікована сульфурвмісними іонами ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ), збільшує ступінь вилучення катіонів купруму(II) із промивних гальванічних вод процесу міднення на 60 %. Можливість проходження топохімічних перетворень

встановлена ІЧ-спектральними та рентгенофазовими дослідженнями.

Сформульовано логістику комплексного адсорбційного водоочищення промислових відходів від органічних домішок виробництва безалкогольних напоїв,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K). Запропоновано використання регенованої суміші сорбентів (AB + K) для очищення промислових стічних вод з можливим наступним їх використанням в замкнених виробничих циклах, а також для регенерації (очищення) індустриальних олив з можливим наступним їх використанням як рідких складових виробництва пластичних масил.

Встановлена можливість ефективного використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) для комплексного вилучення  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  іонів із промислових стічних вод різних виробництв. Досліджено загальні закономірності комплексоутворення сульфід-, гідросульфід- та купрум(II)-іонів на матричній поверхні сумішевого сорбенту (AB + K). Обґрунтовано раціональні технологічні параметри вилучення  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів із промислових стічних вод з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K).

Встановлена можливість модифікування матричної поверхні регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) іонами  $\text{Cu}^{2+}$  (метод А) та іонами  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  (метод Б) з наступним їх використанням при комплексному очищенні промислових стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів. Показано, що фізико-хімічне модифікування матричної поверхні проходить через утворення координаційних центрів  $\text{CuO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (метод А) і  $\text{CuS}_2(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (метод Б) і закінчується топохімічними реакціями з утворенням купрум(II) сульфідів і елементної сірки. Підтверджено, що у випадку вилучення катіонів купруму(II) за методом А їх сорбція (зв'язування) здійснюється переважно карбоксильними групами, тоді як за методом Б – за рахунок сульфід-гідросульфідних сорбованих фрагментів з проходженням на поверхні активованого вугілля топохімічних реакцій утворення купрум(II) полісульфідів  $\text{CuS}_x$  ( $x = 2, 3$ ), наступним їх диспропорціюванням до купрум(II) сульфідів та елементної сірки. Показано, що використання модифікованого сульфід- та гідросульфід-іонами сумішевого

сорбенту дозволило підвищити ступінь вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з 23,3 % до 83,2 %, що обумовлено протіканням вищезазначених хімічних реакцій на поверхні сорбенту.

Показано, що регенований сумішевий сорбент (AB + K) може бути використаний для сорбційного очищення відпрацьованих індустриальних олив (BIO) I-40A та MGE-46B. Встановлено, що у випадку адсорбційного очищення з використанням масового співвідношення (AB + K) : BIO = 1 : 10 отримані фізико-хімічні характеристики регенованої індустриальної оливи лише за двома показниками – кислотним числом та оптичній густині – поступаються товарній оливі I-40A SN 300. Отриману регеновану оливу I-40A було використано як рідку базову складову нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил.

Встановлена можливість використання модифікованих сорбентів після комплексного очищення виробничих стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів у складі пластичних мастил. Рентгенофазовим аналізом встановлено, що на матричній поверхні сорбуються купрум(II) сульфід та елементна сірка, які в процесі тертя можуть взаємодіяти з утворенням купрум(II) дисульфиду.

З метою розроблення пластичних мастил (ПМ-5÷ПМ-11) на основі регенованих продуктів та відпрацьованих сорбентів після комплексного очищення виробничих стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів було враховано та частково продубльовано складові, що забезпечують необхідні експлуатаційні властивості термостійких промислових мастил (ПМ-2÷ПМ-4).

Встановлена можливість практичного застосування одержаних мастильних композицій, які складаються із модифікованих сорбентів  $[(\text{AB} + \text{CuS} + \text{S}) + (\text{K} + \text{MEA})]$  та інших функціональних складових в парі тертя «сталі Ст-40Х – алюміній АЛ 9», які проводились на машині тертя типу СМЦ-2. Показано, що розроблені пластичні мастила в 1,25–1,45 рази перевищують антифрикційні властивості промислового мастила Консталін-1.

Розроблено принципову технологічну схему ділянки очищення промислової води від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів, регенерації відпрацьованих індустриальних олив та виробництва пластичних мастил, яка може бути успішно використана на

практиці, як для очищення промислової води від токсичних забруднювачів, так і для виробництва конкурентоспроможної технічної продукції у вигляді пластичних мастил спеціального призначення. Проведено техніко-економічне обґрунтування доцільності виробництва пластичних мастил спеціального призначення з використанням модифікованого сумішевого сорбенту  $[(AB + K) + CuS + S]$ . Розраховано, що економічний ефект при виробництві 1 т пластичного мастила серії ПМ, складає 41584 грн.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше встановлено, що модифікація поверхні сумішевого сорбенту, який складався із активованого вугілля (AB) та кізельгуру (K), сульфідно-лужним розчином збільшило сорбційну ємність в 3,6 рази, що дозволило підвищити ступінь очищення промивних вод електрохімічного міднення від катіонів купруму(II) на 60 %.

Вперше визначено здатність модифікованої сульфід-іонами матричної поверхні сорбентів  $(AB + K)$  забезпечувати комплексне вилучення  $Cu^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^{-}$ -іонів із промислових стічних вод за рахунок топохімічних реакцій утворення купрум(II) сульфідів і елементної сірки. Встановлено склад, будову та механізм їх утворення.

Встановлено можливість впровадження триступеневої адсорбційної установки регенерації суміші сорбентів  $(AB + K)$  та їх використання, що дозволило зменшити вміст органічних забруднювачів в технічній воді виробництва безалкогольних напоїв в 2,9 рази.

Вперше визначено загальну логістику комплексного водоочищення різних промислових виробництв від  $Cu^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^{-}$ -іонів та розроблено комплексну технологію водоочищення з використанням триступеневої адсорбційної установки. Отриману модифіковану поверхню досліджених сорбентів  $[(AB + K) + CuS + S]$  використано в якості діючої складової пластичних мастил як кінцевого промислового продукту.

Практичне значення одержаних результатів. Результати проведених наукових досліджень дають можливість шляхом використання комплексної адсорбційної технології очищення промислових стічних вод різних галузей

промисловості – харчової (виробництва безалкогольних напоїв), гальванічного виробництва (процесу міднення), хімічної та нафтохімічної (сульфідно-лужних розчинів), а також регенерації відпрацьованих індустриальних олив машинобудівної галузі отримати високонавантажувальні та антифрикційні пластичні мастила спеціального призначення. До складу останніх, як діюча активна компонента, входить тверда модифікована поверхня досліджених сорбентів  $[(AB + K) + CuS + S]$  та регенована індустриальна олива І-40А. Розроблено принципову технологічну схему комплексного водоочищення стічних вод різних промислових виробництв, складено матеріальний баланс, а також проведено наближений розрахунок собівартості пластичного мастила як кінцевого технічного продукту.

Практична значимість роботи підтверджена двома патентами України на корисну модель та актами випробування регенованої індустриальної оливи, одержаної при її адсорбційному очищенні на сумішевому сорбенті, а також пластичного мастила серії ПМ, одержаного при комплексному сорбційному очищенні промислових стічних вод від  $Cu^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^{-}$ -іонів та дослідженого на ПП «ЄКСІМ» (м. Херсон).

*Ключові слова:* очищення стічних вод, регеновані сумішеві сорбенти, гальванічні промивні води, сульфідно-лужні розчини, модифікація, адсорбція, топохімічні перетворення, відпрацьовані індустриальні оливи, пластичні мастила.



## ABSTRACT

*Khudoyarova O. S.* Complex sorption treatment of industrial wastewater from sulfide- and copper(II)-ions. – Qualifying scientific work on as the manuscript.

Thesis for the Degree of the Candidate of Technical sciences in the specialty 05.17.21 "Technology of water purification" (16 – Chemical and bioengineering) – Vinnytsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University –National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2021.

The thesis is aimed at to solving the actual scientific and practical problem of complex purification of industrial wastewater from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions with the use of regenerated mixed sorbent (AC + K) and obtaining the final plastic lubricants.

The data of the peculiarities of the use of sorption methods of wastewater treatment of certain industrial productions from pollutants have been systematized and generalized, namely, purification of technical water of soft drinks production from organic impurities, purification of washing water of copper plating process from copper(II)-ions and sulfide-alkaline solutions of chemical and petrochemical productions from sulfide- and hydrosulfide-ions. It has been shown that it is important not only to purify water and reuse it in closed production cycles, but also to obtain, as another component of the water purification process, the final marketable products. Information on intensification of sorption treatment of wastewater by physical methods and increase of selective sorption capacity of sorbents by modification of their surface has been given.

The possibility of regeneration of the spent (after the stage of sugar syrup purification) mixed sorbent (AC + K) consisting of activated carbon (AC) of Decolar A brand and diatomaceous earth (K) of industrial brands Bekogur 200 and Bekogur 3500, with the purpose of its further use for local sorption wastewater treatment of individual industries has been found. It has been shown that the stepwise treatment of the spent mixed sorbent (AC + K) with water, and then 1.25 % NaOH (or successively 1 % NaOH and 4 % HCl) allows to 100 % restore the sorption capacity of the investigated sorbent. Rational parameters of the regeneration process of the mixed sorbent (AC + K) have been established: mass ratio (AC + K) :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 4; regeneration time 45–60 minutes; process temperature 50–60 °C; the stirring intensity of the reaction mass is

200 rpm. X-ray phase examination of the surface of the samples of mixed sorbent (AC + K) confirmed that the recovery after regeneration of its sorption capacity is associated primarily with the passage of acid-base chemical reactions on the matrix surface of the sorbents. The possibility of effective usage of the regenerated mixed sorbent (AC + K) for purification of water solutions of production of soft drinks from organic impurity has been established. The basic technological scheme of the regeneration area of the spent mixed sorbent (AC + K) and purification of industrial water in closed cycles of production of soft drinks from organic impurity has been developed. The refractometric method has determined the residual amount of sugar in water solutions after regeneration of the spent mixed sorbent (AC + K) and has found that the amount of organic impurities in one cycle is reduced by 2.9 times, which indicates the effectiveness of the proposed method of purification.

In order to establish the possibility of using regenerated mixed sorbent (AC + K) for local sorption treatment of sulfide-alkaline wastewater of chemical (petrochemical) industries from  $S^{2-}$ ,  $HS^-$ -ions, the adsorption treatment of model sulfide-alkaline solutions, which are close to the wastewater of the Kremenchug Refinery (PJSC "Ukratnafta") by sulfur concentration. The model solutions contained sulfide- and hydrosulfide-ions with concentrations of 1.01 and 0.18 mol/dm<sup>3</sup> (9 %  $S_g$ ) and 1.40 and 0.21 mol/dm<sup>3</sup> (12 %  $S_g$ ), appropriately. It has been shown that at a ratio of solution : (AC + K) = 100 : 40 at a temperature of 20–25 °C and an exposure time of 24 h, the degree of extraction of total sulfur ( $S_g$ ) from solutions is 96.6 %, which confirms the effective use of regenerated mixed sorbent (AC + K) and the possibility of its practical usage. It has been found that the amount of adsorption of sulfide- and hydrosulfide- ions on the investigated mixed sorbent significantly depends on the initial concentration of sodium sulfide in solution. In the case of a more concentrated solution, accept the adsorption on the surface of the sorbent, there is adsorption, which is associated with intradiffusion processes. X-ray phase analysis of the surface of the mixed sorbent (AC + K) has confirmed the amorphous composition of activated carbon and the presence of the main cristobalite  $SiO_2$ , 4.02, as well as a number of peaks of different modifications (cubic, orthorhombic)  $Na_2S$ .

To assess the possibility of using a regenerated mixed sorbent (AC + K) for purification of washing waters of electrochemical copper plating from copper (II) ions, adsorption extraction of copper (II) ions from model solutions has been carried out. The obtained isotherm of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions with a mixed sorbent (AC + K) belongs to the III type according to the classification of S. Brunauer, with a characteristic bend, which is due to a weaker adsorbate–adsorbent interaction compared to the adsorbate–adsorbate interaction. It has been found that the degree of extraction of copper(II)-ions from the studied solutions with a concentration of  $150 \text{ mg/dm}^3$  is only 23.3 %. The obtained data indicate insignificant adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  by regenerated mixed sorbent (AC + K), which is explained both by the nature of the adsorbate and the morphology of the adsorbent after its acid-base activation. In the region of low pH values, the degree of sorption is small, as the carboxyl and phenolic groups of the sorbent are protonated, at relatively low concentrations of copper(II) hydrogen ions compete for free sorption centers. It has been established that without additional activation (modification) of the matrix surface of sorbents (AC + K) the use of this method is not expedient.

In order to increase the efficiency of extraction of copper(II) cations from the galvanic wash water of the copper plating process, the sorption surface of the regenerated mixed sorbent (AC + K) was modified with sulfide-alkaline solutions. It has been found that the use of a mixed sorbent, the surface of which is modified with sulfur-containing ions ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ), increases the degree of extraction of copper(II) cations from the washing galvanic waters of the copper-plating process by 60 %. The possibility of undergoing topochemical transformations has been established by IR spectral and X-ray phase studies.

The logistics of complex adsorption water purification of industrial waste from organic impurities in the production of soft drinks,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions with the use of regenerated mixed sorbent (AC + K) has been formulated. The use of a regenerated mixture of sorbents (AC + K) for the treatment of industrial wastewater with their possible subsequent use in closed production cycles, as well as for the regeneration (purification) of industrial oils with their possible subsequent use as liquid components of plastic lubricants.

The possibility of effective use of regenerated mixed sorbent (AC + K) for complex extraction of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions from industrial wastewater of different industries has been established. The general regularities of complexation of sulfide-, hydrosulfide- and copper-(II) ions on the matrix surface of a mixed sorbent (AC + K) have been studied. Rational technological parameters of extraction of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions from industrial wastewater with the use of regenerated mixed sorbent (AC + K) are substantiated.

The possibility of modifying the matrix surface of the regenerated mixed sorbent (AC + K) with  $\text{Cu}^{2+}$ -ions (method A) and  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions (method B) with their subsequent use in the complex treatment of industrial wastewater from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions. It has been shown that the physicochemical modification of the matrix surface passes through the formation of coordination centers  $\text{CuO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (method A) and  $\text{CuS}_2(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (method B) and ends with topochemical reactions with the formation of copper(II) sulfide and elemental sulfur. It has been confirmed that in the case of extraction of copper(II) cations by method A their sorption (binding) is carried out mainly by carboxyl groups, whereas by method B - due to sulfide-hydrosulfide sorbed fragments with the passage on the surface of activated carbon topochemical reactions of formation of polysulfide (II)  $\text{CuS}_x$  ( $x = 2, 3$ ), followed by their disproportion to copper(II) sulfide and elemental sulfur. It has been shown that the use of modified sulfide and hydrosulfide ions of the mixed sorbent allowed to increase the degree of extraction of  $\text{Cu}^{2+}$ -ions from 23.3 % to 83.2 %, due to the course of chemical reactions on the surface of the sorbent.

It has been shown that the regenerated mixed sorbent (AC + K) can be used for sorption purification of spent industrial oils I-40A and MGE-46V. It has been established that in the case of adsorption purification using the mass ratio (AC + K) : VIO = 1 : 10 obtained physicochemical characteristics of regenerated industrial oil only two indicators – acid number and optical density – inferior to commercial oil I-40A SN 300. The obtained regenerated oil I-40 A was used as a liquid base component of new carbon-sulfur-containing plastics.

The possibility of using modified sorbents after complex treatment of industrial wastewater from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions as a part of plastic lubricants has been established.

X-ray phase analysis showed that copper(II) sulfide and elemental sulfur are sorbed on the matrix surface, which in the process of friction can interact with the formation of copper(II) disulfide.

In order to develop plastic lubricants (PL-5 ÷ PL-11) on the basis of regenerated products and spent sorbents after complex treatment of industrial wastewater from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions, the components that provide the necessary operational properties were taken into account and partially duplicated heat-resistant industrial oils (PL-2 ÷ PL-4).

The possibility of practical application of the obtained lubricating compositions consisting of modified sorbents  $[(\text{AC} + \text{CuS} + \text{S}) + (\text{K} + \text{MEA})]$  and other functional components in the friction pair " steel St-40X – aluminum AL 9", which were carried out on a friction machine type SMC-2 has been established. It has been shown that the developed plastic lubricants are 1.25–1.45 times higher than the antifriction properties of Konstantin-1 industrial lubricant.

The basic technological scheme of the area of industrial water purification from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions, regeneration of spent industrial oils and production of plastic lubricants has been developed, which can be successfully used in practice, both for industrial water purification from toxic pollutants and for competitive production of technical products in the form of special purpose lubricants. Technical and economical feasibility study of expediency of plastic lubricants of special purpose production with the use of modified mixed sorbent  $[(\text{AC} + \text{K}) + \text{CuS} + \text{S}]$  has been carried out. It has been estimated that the economic effect of the production of 1 ton of plastic lubricants series PL, is 41584 UAH.

Scientific novelty of the obtained results. For the first time, it was found that the surface modification of the mixed sorbent, which consisted of activated carbon (AC) and diatomaceous earth (K), sulfide-alkaline solution increased the sorption capacity by 3.6 times, which increased the degree of purification of washing waters of electrochemical copper ) at 60 %.

For the first time, the ability of the sulfide ion-modified matrix surface of sorbents (AC + K) to provide complex extraction of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions from industrial wastewater due to topochemical reactions of formation of copper (II) sulfide and

elemental sulfur has been determined. The composition, structure and mechanism of their formation has been established.

The possibility of introducing a three-stage adsorption unit for regeneration of a mixture of sorbents (AC + K) and their usage has been established, which allowed to reduce the content of organic pollutants in the technical water of soft drinks production by 2.9 times.

For the first time, the general logistics of complex water purification of various industrial productions from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions is defined and the complex technology of water purification with use of three-stage adsorption installation has been developed. The obtained modified surface of the investigated sorbents [(AC + K) + CuS + S] was used as an active component of plastic lubricants as the final industrial product.

The practical significance of the obtained results. The results of scientific research make it possible through the use of integrated adsorption technology for industrial wastewater treatment of various industries – food (soft drinks), electrochemical (copper plating), chemical and petrochemical (sulfide-alkaline solutions), as well as the regeneration of spent industrial industries to receive high-load and antifriction plastic oils of special purpose. The composition of the latter, as the active ingredient, includes a solid modified surface of the studied sorbents [(AC + K) + CuS + S] and regenerated industrial oil I-40 A. The basic technological scheme of integrated wastewater treatment of various industries has been developed, a material balance and also the approximate calculation of prime cost of plastic lubricants as a final technical product have been carried out.

The practical significance of the work is confirmed by two utility patents of Ukraine and acts of testing of regenerated industrial oil obtained by its adsorption treatment on mixed sorbents, as well as plastic lubricants of the PL series obtained by complex sorption treatment of industrial wastewater  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -ions and studied at PE "EXIM" (Kherson).

*Keywords:* wastewater treatment, regenerated mixed sorbents, galvanic wash water, sulfide-alkaline solutions, modification, adsorption, topochemical transformations, spent industrial oils, plastic lubricants.

## Список публікацій здобувача

*Роботи, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Regeneration of Sorbents Mixture After the Purification of Recycled Water in Production of Soft Drinks / A. P. Ranskiy, **O. S. Khudoyarova**, O. A. Gordienko, T. S. Titov, R. D. Kryklyvyi // J. Water Chem. Technol. – 2019. – Vol. 41, № 5. – P. 318–321. (Web of Science Core Collection).
2. Desulfurization of industrial water-alkaline solutions and receiving new plastic oils / **Olga Khudoyarova**, Olga Gordienko, Alina Blazhko, Tetiana Sydoruk, Anatoliy Ranskiy // Journal of Ecological Engineering. – 2020. – Vol. 21(6). – P. 61–66. (Іноземне видання. SCOPUS та Web of Science Core Collection).
3. Знесірчення промислових сульфідно-лужних розчинів сумішевыми сорбентами / **О. С. Худоярова**, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Р. Д. Крикливий // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2020. – № 1 (148). – С. 13–22. (Index Copernicus, Google Scholar).
4. Adsorptive regeneration of waste industrial oils / **O. Khudoyarova**, O. Gordienko, T. Titov, A. Ranskiy, A. Dykha // Problems of tribology. – 2020. – Vol. 25, № 2/96. – P. 19–24. (Index Copernicus, Google Scholar).
5. Adsorptive desulfurization of sewage of industrial production / **Olga Khudoyarova**, Olga Gordienko, Tetiana Sydoruk, Taras Titov, Roman Petruk, Serhii Prokopchuk // Environmental problems. – 2020. – Vol. 5, № 2. – P. 102–106. (Index Copernicus, Google Scholar).
6. Модифікація поверхні сумішних сорбентів сульфід-іонами для очищення гальванічних промивних вод процесу міднення / **О. С. Худоярова**, О. А. Гордієнко, Т. І. Сидорук, Т. С. Тітов, А. П. Ранський // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2020. – № 2 (19). – С. 36–46. (Google Scholar).
7. Патент 134391 Україна<sub>(51)</sub> МПК C01B 32/30, C01B 32/36, B01J 20/34. Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру від органічних забруднювачів

/ Ранський А. П., **Худоярова О. С.**, Гордієнко О. А., Крикливий Р. Д., Тітов Т. С.; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201812909; заявл. 26.12.2018; опубл. 10.05.2019, Бюл. № 9.

8. Патент 139177 Україна <sup>(51)</sup> МПК C01B17/22, C01B17/16. Спосіб очищення промислової стічної води від сульфід- і гідросульфід-іонів / Ранський А. П., **Худоярова О. С.**, Гордієнко О. А., Тітов Т. С., Церклевич Д. Р., Коріненко Б. В.; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u2019 06138; заявлено 03.06.2019; опубл. 26.12.2019, Бюл. № 24.

*Роботи, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

9. Ранський А. П. Комбіноване реагентне вилучення катіонів металів із промивних вод гальванічних виробництв / А. П. Ранський, **О. С. Худоярова**, Р. Д. Крикливий // Стратегії інноваційного розвитку природничих дисциплін: досвід, проблеми та перспективи: збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, 22 березня 2018 р., Кропивницький, Україна. – Кропивницький: ЦУДПУ ім. В. Винниченка, 2018. – С. 142–143.

10. Композиційні матеріали та консистентні мастила з підвищеними трибологічними властивостями / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, **О. С. Худоярова**, Р. Д. Крикливий // Проблеми довговічності матеріалів, покриттів та конструкцій: матеріали VI Міжнародної конференції, 13-15 вересня 2018 р., Вінниця, Україна. – Частина 1. – Вінниця: ВНТУ, 2018. – С. 61–62.

11. Регенерація суміші сорбентів виробництва безалкогольних напоїв / **О. С. Худоярова**, Р. Д. Крикливий, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов // XII Менделєєвські читання: збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції, 27-28 лютого 2019 р., Полтава, Україна. – Полтава: ПНПУ ім. В. Г. Короленка, 2019. – С. 30–32.

12. **Худоярова О. С.** Визначення сульфід- і гідросульфід-іонів в промисловій стічній воді / О. С. Худоярова, Д. Р. Церклевич // Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика: збірник наукових праць V Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, ВДПУ, Вінниця, Україна. – Випуск 5. – Вінниця: ТОВ «Твори», 2019. – С. 69–71.



13. Десульфуризація промислових водно-лужних розчинів та отримання нових пластичних мастил / **О. С. Худоярова**, О. А. Гордієнко, А. В. Блажко, Т. І. Панченко, А. П. Ранський // Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг: матеріали 3-ї міжнародної науково-практичної конференції, 23-25 жовтня 2019 р., Львів, Україна. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2019. – С. 318–319.

14. Оптимізація очищення водного цукрового сиропу регенерацією суміші сорбентів / **О. С. Худоярова**, А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Р. Д. Крикливий // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2020): збірник тез доповідей III Міжнародної (XIII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 25-27 березня 2020 р., Вінниця, Україна. – Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2020. – С. 145.

15. Коріненко Б. В. Регенерація відпрацьованих індустриальних олив / Б. В. Коріненко, **О. С. Худоярова**, С. П. Прокопчук // Матеріали XLIX Науково-технічної конференції підрозділів Вінницького національного технічного університету, 18-29 травня 2020 р., Вінниця, Україна. – Вінниця: ВНТУ, 2020. – С. 1984–1986.

16. Дослідження адсорбційного очищення відпрацьованих індустриальних мастил / **О. С. Худоярова**, А. П. Ранський, О. В. Петров, О. А. Гуменчук // Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика: збірник наукових праць VI Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, ВДПУ, Вінниця, Україна. – Випуск 6. – Вінниця: ТОВ «Твори», 2020. – С. 56–57.

17. Особливості комплексного водоочищення промислових стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів сорбційним методом / А. П. Ранський, **О. С. Худоярова**, О. А. Гордієнко, Р. Д. Крикливий // Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку: збірник наукових праць II Міжнародної науково-практичної (дистанційної) конференції – Вінниця: ВДПУ, 2020. – С. 165–168.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	21
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНІ МЕТОДИ СОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД.....	29
1.1. Особливості сорбційного очищення промислових стічних вод з використанням природних і штучних сорбентів.....	29
1.2. Очищення промислових сульфідно-лужних стічних вод.....	34
1.3. Очищення гальванічних промивних вод від катіонів металів .....	41
1.4. Сорбційне очищення водних розчинів виробництва безалкогольних напоїв.....	44
1.5. Комплексна утилізація промислових відходів різних виробництв та можливе практичне використання отриманих продуктів перероблення.....	46
1.6. Висновки до першого розділу та обґрунтування задач наукових досліджень .....	50
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ .....	52
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	63
2.1. Характеристики використаних реагентів.....	64
2.2. Характеристики досліджених промислових об'єктів .....	65
2.3. Фізико-хімічні дослідження поверхні сорбентів.....	68
2.4. Методики адсорбційного очищення промислових стічних вод .....	68
2.4.1. Регенерація відпрацьованого сумішевого сорбенту .....	68
2.4.2. Адсорбційне очищення технічної оборотної води виробництва безалкогольних напоїв.....	69
2.4.3. Вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів із сульфідно-лужних розчинів.....	70
2.4.4. Вилучення іонів купруму(II) із промислових промивних вод електрохімічного міднення .....	72
2.4.5. Сумісне вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів із сульфідно-лужних розчинів та іонів купруму(II) із промивних вод електрохімічного міднення .....	73

2.4.6. Модифікування поверхні активованого вугілля натрій пентасульфідом та купрум(II)-іонами.....	75
2.5. Адсорбційне очищення відпрацьованих індустріальних олив .....	76
2.6. Методи дослідження фізико-хімічних характеристик індустріальних олив .....	77
2.7. Мастильні композиції на основі продуктів комплексного очищення промислових стічних вод від сульфід-, гідросульфід- та купрум(II)-іонів, сорбованих на поверхні сумішевого сорбенту .....	78
2.7.1. Характеристика вихідних компонентів.....	78
2.7.2. Отримання карбон-сульфурвмісних мастильних композицій.....	79
2.7.3. Дослідження триботехнічних властивостей пластичних мастил .....	80
2.8. Методи статистичної обробки експериментальних даних.....	80
2.9. Висновки до другого розділу.....	82
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ .....	83
РОЗДІЛ 3 КОМПЛЕКСНЕ АДСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ОКРЕМИХ ВИРОБНИЦТВ ХАРЧОВОЇ ТА ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТЕЙ..	86
3.1. Регенерація відпрацьованого сумішевого сорбенту при виробництві безалкогольних напоїв.....	89
3.2. Локальне очищення сульфідно-лужних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів.....	93
3.3. Адсорбційне очищення промивних вод електрохімічного міднення від купрум(II)-іонів.....	100
3.4. Комплексне очищення промислових стічних вод від $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{HS}^-$ -іонів регенованим сумішевим сорбентом.....	103
3.5. Висновки до третього розділу .....	108
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ .....	111
РОЗДІЛ 4 РОЗРОБЛЕННЯ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ НА ОСНОВІ РЕГЕНЕРОВАНИХ ПРОДУКТІВ.....	115
4.1. Адсорбційне очищення відпрацьованих індустріальних олив .....	115
4.2. Розроблення мастильних композицій та дослідження їх триботехнічних властивостей.....	119

4.2.1. Склад і основні властивості пластичних мастил .....	120
4.2.2. Хімізм модифікування поверхні сумішевого сорбенту та обґрунтування триботехнічних властивостей карбон-сульфурвмісних мастильних композицій .....	122
4.2.3. Дослідження триботехнічних властивостей карбон-сульфурвмісних мастильних композицій .....	129
4.3. Висновки до четвертого розділу .....	133
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ .....	135
РОЗДІЛ 5 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСНОГО ОЧИЩЕННЯ ДОСЛІДЖЕНИХ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД .....	140
5.1. Комплексна технологія регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру та їх використання для очищення технічної води виробництва безалкогольних напоїв .....	140
5.2. Комплексна технологія сорбційного очищення промислових вод від $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{HS}^-$ -іонів та техніко-економічне обґрунтування виробництва пластичних мастил з використанням вилучених компонентів .....	143
5.3. Висновки до п'ятого розділу .....	149
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ .....	150
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....	152
Додаток А Список публікацій за темою дисертації .....	154
Додаток Б Результати статистичної обробки даних елементного аналізу .....	158
Додаток В Склад, властивості та галузі застосування деяких пластичних мастил .....	160
Додаток Г Акти впровадження .....	165

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АВ – активоване вугілля

К – кізельгур

ВМ – важкі метали

ЕДТА – етилендіамінтетраацетат

ГДК – гранично допустима концентрація

CAS – хімічна реферативна служба (англ. Chemical Abstracts Service)

НПЗ – нафтопереробний завод

ВФ – виробнича фірма

ПАТ – публічне акціонерне товариство

ВІО – відпрацьована індустріальна олива

РФА – рентгенофазовий аналіз

ІЧ спектроскопія – інфрачервона спектроскопія

БТА – бензтіоанлід

ХСК – хімічне споживання кисню

БСК – біохімічне споживання кисню

МП – модифікована поверхня

ПМ – пластичне мастило

МЕА – моноетаноламін

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Промислові стічні води багатьох електрохімічних та хімічних (нафтохімічних) виробництв вміщують значну кількість токсичних (іонів Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI)/CrO<sub>3</sub>, Sb(III), Bi(III), Sn(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II)) та високотоксичних (меркаптанів C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>, іонів S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>) забруднювачів, які негативно впливають на екологічний стан природних водних об'єктів. Так, високотоксичні сульфідно-лужні розчини не можуть бути розбавлені технічною водою до допустимих значень ГДК та скинуті у природні водойми і тому підлягають обов'язковому водоочищенню. Розроблення ефективних технологій видалення іонів токсичних металів із промивних вод гальванічних виробництв також є актуальною задачею, адже їх вміст у воді в багатьох випадках перевищує значення допустимих концентрацій і за своєю токсичністю створює значну загрозу для здоров'я людини.

На сьогодні для вирішення означених проблемних задач широко використовуються адсорбційні методи очищення промислових стічних вод з використанням різноманітних природних та синтетичних сорбентів, а для підвищення ефективності самого процесу використовуються суміші сорбентів різної хімічної природи, хімічні та фізико-хімічні методи активування їх поверхні, а також хімічне модифікування сорбційної матриці. З врахуванням цілеспрямованого отримання кінцевих товарних продуктів та їх ефективного повторного використання в промисловості і техніці, виникає необхідність оптимізації умов проведення топохімічних перетворень на модифікованій матричній поверхні досліджених сорбентів. Подібні сорбційні процеси очищення промислових стічних вод передбачають розроблення нових технологій з врахуванням при цьому як хімічного складу забруднювачів, так і конкретного промислового виробництва.

З врахуванням зазначеного вище актуальним є розроблення сучасних комплексних технологій локального очищення води окремих промислових виробництв, наприклад, процесу міднення від купрум(II)-іонів та сульфід- і

гідросульфід-іонів хімічних та нафтохімічних виробництв. Важливим при цьому є не лише очищення води та повторне її використання в замкнених виробничих циклах, а і отримання, як іншої складової процесу водоочищення, кінцевих товарних продуктів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського відповідно до державної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України «Наукові засади енергоресурсоощадних та екологічно безпечних технологій переробки промислових та побутових відходів» (2019–2023 роки, № державної реєстрації 0119U000497), в якій здобувач брала безпосередню участь як виконавець.

**Мета і задачі досліджень.** Розроблення технологій комплексного очищення промивних вод процесу міднення від купрум(II)-іонів та сульфідно-лужних розчинів хімічних та нафтохімічних виробництв від сульфід- і гідросульфід-іонів з використанням сорбційних методів та отримання кінцевих пластичних мастил.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі задачі:

- встановити принципову можливість регенерації сумішевого сорбенту (AB + K), що складається із активованого вугілля (AB) марки Деколар А і кізельгуру (K) промислових марок Бекогур 200 і Бекогур 3500 та дослідити можливість його повторного використання для очищення водних розчинів виробництва безалкогольних напоїв;
- розробити принципову технологічну схему установки для адсорбційного очищення водних розчинів виробництва безалкогольних напоїв;
- встановити принципову можливість та дослідити ефективне використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) для адсорбційного очищення сульфідно-лужних розчинів;
- розробити принципову технологічну схему установки для адсорбційного очищення сульфідно-лужних стічних вод промислових виробництв;

- дослідити очищення промивних вод електрохімічного міднення від купрум(II)-іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K);
- дослідити комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K);
- встановити взаємозв'язок між природою модифікованої поверхні (AB + K), її адсорбційною активністю та ступенем вилучення  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів із водних розчинів;
- розробити принципову технологічну схему регенерації відпрацьованих індустріальних олів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K);
- розробити комплексну технологію водоочищення промислових стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) та розробити композиції кінцевих пластичних мастил, до складу яких входить карбон-сульфурвмісна складова як продукт водоочищення, дослідити триботехнічні властивості отриманих пластичних мастил.

*Об'єкт дослідження:* процеси адсорбційного очищення промислових стічних вод від хімічних забруднювачів.

*Предмет дослідження:* сорбційне вилучення  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів із промислових стічних вод регенованим (модифікованим) сумішевим сорбентом (AB + K). Комплексна технологія водоочищення та отримання пластичних мастильних композицій.

**Методи дослідження.** Кількість залишкового цукру (глюкози) у водних фільтратах після регенерації сумішевого сорбенту (AB + K) визначали рефрактометричним методом (рефрактометр ІРФ 454 62М). Сорбційну ємність регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) визначали за стандартизованими методиками. Сумарну концентрацію  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів у водному фільтраті після оброблення (модифікації) поверхні сорбенту (AB + K) визначали методом йодометричного титрування, а концентрацію  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів – методом комплексометричного титрування. Наявність функціональних груп на матричній



поверхні (AB + K) в діапазоні  $4000\text{--}525\text{ см}^{-1}$  досліджували методом ІЧ-спектроскопії дифузного відбиття (ІЧ-Фур'є спектрометр Nicolet iN 10FX фірми Thermo Fisher Scientific). Наявність сорбованих ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_5$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) та утворених ( $\text{CuS}$ ,  $\text{S}(\text{S}_4)$ ) речовин на матричній поверхні (AB + K) встановлювали рентгенофазовим аналізом (дифрактометр Дрон-2 в монохроматизованому  $\text{Co-K}_\alpha$  випромінюванні ( $\lambda = 1,7902\text{ Å}$ )). Кінематичну в'язкість, масову частку води, кислотне число, густину, температуру спалаху та механічні домішки регенерованих індустриальних олив (І-40А, МГЕ-46В) визначали за стандартизованими методиками. Триботехнічні характеристики пластичних мастильних композицій визначали на машині тертя типу СМЦ-2.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Вперше встановлено, що модифікація поверхні сумішевого сорбенту, який складався із активованого вугілля (AB) та кізельгуру (K), сульфідно-лужним розчином збільшило сорбційну ємність в 3,6 рази, що дозволило підвищити ступінь очищення промивних вод електрохімічного міднення від катіонів купруму(II) на 60 %.

2. Вперше визначено здатність модифікованої сульфід-іонами матричної поверхні сорбентів (AB + K) забезпечувати комплексне вилучення  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів із промислових стічних вод за рахунок топохімічних реакцій утворення купрум(II) сульфідів і елементної сірки. Встановлено склад, будову та механізм їх утворення.

3. Встановлено можливість впровадження триступеневої адсорбційної установки регенерації суміші сорбентів (AB + K) та їх використання, що дозволило зменшити вміст органічних забруднювачів в технічній воді виробництва безалкогольних напоїв в 2,9 рази.

4. Вперше визначено загальну логістику комплексного водоочищення різних промислових виробництв від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів та розроблено комплексну технологію водоочищення з використанням триступеневої адсорбційної установки. Отриману модифіковану поверхню досліджених сорбентів

$[(AB + K) + CuS + S]$  використано в якості діючої складової пластичних мастил як кінцевого промислового продукту.

**Практичне значення одержаних результатів.** Результати проведених наукових досліджень дають можливість шляхом використання комплексної адсорбційної технології очищення промислових стічних вод різних галузей промисловості – харчової (виробництва безалкогольних напоїв), гальванічних виробництв (процесу міднення), хімічної та нафтохімічної (сульфідно-лужних розчинів), а також регенерації відпрацьованих індустриальних олив машинобудівної галузі отримати навантажувальні та антифрикційні пластичні мастила спеціального призначення. До складу останніх, як діюча активна компонента, входить тверда модифікована поверхня досліджених сорбентів  $[(AB + K) + CuS + S]$  та регенована індустриальна олива I-40A. Розроблено принципову технологічну схему комплексного водоочищення стічних вод різних промислових виробництв, складено матеріальний баланс, а також проведено наближений розрахунок собівартості пластичного мастила як кінцевого технічного продукту.

Практична значимість роботи підтверджена двома патентами України на корисну модель, актами випробування регенованої індустриальної оливи, одержаної при її адсорбційному очищенні на сумішевому сорбенті, та пластичного мастила серії ПМ, одержаного при комплексному сорбційному очищенні промислових стічних вод від  $Cu^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^{-}$ -іонів, та досліджених на ПП «ЄКСІМ» (м. Херсон).

Практичне впровадження отриманих результатів роботи знайшло також на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету у навчальному процесі студентів спеціальностей 101–Екологія та 183–Технологія захисту навколишнього середовища під час викладання дисциплін: «Фізико-хімічні та біологічні системи очищення води», «Технології переробки відходів» та на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету під час викладання дисциплін: «Хімія

навколишнього середовища», «Колоїдна хімія», «Загальна хімічна технологія» для студентів спеціальності 102 – Хімія.

**Особистий внесок здобувача.** Постановка мети, визначення завдань досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка публікацій, обговорення висновків дисертаційної роботи здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., професором Ранським А. П. Аналіз та систематизацію літературних джерел за темою досліджень, проведення експериментів, обробку експериментальних даних та апробацію отриманих наукових результатів роботи на наукових конференціях здійснено автором особисто.

Дослідження матричної поверхні зразків сумішевого сорбенту (АВ + К) методом рентгенофазового аналізу виконано спільно з к.ф.-м.н., старшим науковим співробітником Баскевичем О. С. в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро), а методом ІЧ-спектроскопічного дослідження – спільно з старшим судовим експертом Гуменчуком О. А. у Вінницькому науково-дослідному експертно-криміналістичному центрі МВС України, триботехнічні дослідження нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил проведені на кафедрі галузевого машинобудування Вінницького національного технічного університету спільно з д.т.н., професором Савуляком В. І.

Результати досліджень у роботах, що опубліковані у співавторстві, підготовлено здобувачем особисто або за його безпосередньої участі. Конкретна участь здобувача у кожній публікації відзначена у списку опублікованих праць за темою дисертаційної роботи.

**Апробація результатів дисертації.** Викладені у дисертації положення висвітлено на таких наукових конференціях: Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Стратегії інноваційного розвитку природничих дисциплін: досвід, проблеми та перспективи», ЦУДПУ ім. В. Винниченка (Україна, м. Кропивницький, 2018); VI Міжнародній конференції «Проблеми довговічності матеріалів, покриттів та конструкцій», ВНТУ (Україна, м. Вінниця, 2018); Міжнародній науково-практичній конференції «XII Менделєєвські читання»,

ПНПУ ім. В. Г. Короленка (Україна, м. Полтава, 2019); V, VI Всеукраїнських науково-практичних інтернет-конференціях «Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика», ВДПУ (Україна, м. Вінниця, 2019, 2020); 3-ій міжнародній науково-практичній конференції «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг» (Україна, м. Львів, 2019); III Міжнародній (XIII Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2020), Донецький національний університет імені Василя Стуса (Україна, м. Вінниця, 2020); XLIX Науково-технічній конференції підрозділів Вінницького національного технічного університету (Україна, м. Вінниця, 2020); II Міжнародній науково-практичній (дистанційній) конференції «Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку», ВДПУ (Україна, м. Вінниця, 2020).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 17 наукових праць, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 1 стаття у вітчизняному виданні, що включене до наукометричної бази Web of Science Core Collection, 1 стаття у закордонному виданні, що включене до наукометричних баз Scopus та Web of Science Core Collection), 2 патенти України на корисну модель та 9 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається із анотації, переліку умовних позначень, вступу, 5-ти розділів, висновків, списку джерел інформації (188 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 170 сторінок, з яких на основний текст припадає 128 сторінок. Робота містить 26 рисунків і 21 таблицю.

## РОЗДІЛ 1

### СУЧАСНІ МЕТОДИ СОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД

#### 1.1. Особливості сорбційного очищення промислових стічних вод з використанням природних і штучних сорбентів

В Україні актуальним на сьогоднішній день є питання збереження водних ресурсів, які останнім часом невпинно забруднюються недоочищеними промисловими та побутовими стічними водами. Потрапляння у природні води забруднюючих речовин становить загрозу для життєдіяльності гідробіонтів і екосистеми загалом, також робить воду непридатною, а іноді навіть небезпечною, для використання у господарстві, завдаючи шкоди здоров'ю і безпеці населення [1].

Промислові стічні води утворюються в самих різноманітних галузях виробництва, серед яких найбільш активно споживає воду металургія, хімічна, лісохімічна та нафтопереробна промисловості. Стічні води підприємств різних галузей виробництва відрізняються за характером і концентрацією забруднень. Тому академіком Л. А. Кульським запропонована класифікація домішок та забруднень води за їх фазово-дисперсним станом. Ця класифікація є науковим підґрунтям для обрання оптимального методу очищення води від різних забруднювачів. Відповідно до даної класифікації, сорбційний метод очищення вод від органічних та неорганічних речовин використовують, якщо їх концентрація у воді незначна, а самі речовини біологічно не розкладаються у навколишньому середовищі [2–5].

При виборі сорбційної технології та сорбенту для очищення вод необхідно враховувати сорбційні властивості адсорбенту, технологічні умови, в яких буде відбуватися процес видалення токсикантів, ступінь забруднення води та об'єм забруднених вод, а також форму знаходження токсиканту у забрудненій воді, схильність його до гідролізу та його здатність утворювати з компонентами води стійкі комплекси [6, 7].

Так, адсорбція активованим вугіллям (АВ) є одним із ефективних методів очищення промислових вод, що містять органічні домішки, і дозволяє досягти глибокого очищення води до норм ГДК шкідливих речовин у воді промислового, оборотного використання з одночасною утилізацією або деструктивним руйнуванням вилучених речовин. Переваги даного методу – можливість проводити адсорбцію речовин з багатокомпонентних домішок, а також висока ефективність, особливо при очищенні стічних вод з низькою концентрацією забруднювача [8]. На цей час випускаються такі основні марки активованого вугілля для адсорбції з рідкої фази: СКТ-0, АГ-3-0, АГ-3А, АГ-3В, АГ-3І, БАУ, ОУ-А, ОУ-В, а також особливо міцні – ФАС-3, АГ-90, АГ-95. Його застосовують у фільтрах зі стаціонарним і рухомим шарами адсорбенту, а також дозуванням вугілля в розчині; для знебарвлення та очищення розчинів у різних галузях промисловості (харчової, фармацевтичної, хімічної); очищення питної води, стічних і технологічних оборотних вод; у вуглесорбційній гідрометалургії благородних, рідкісних і кольорових металів (ФАС-3, АГ-90, АГ-95). Основний структурний елемент АВ – це система конденсованих ароматичних кілець (складова частина кристалічної ґратки графіту) та ланцюжків лінійно полімеризованого вуглецю, пов'язаних із ними, що можуть нести різноманітні функціональні групи, аналогічні органічним. Фактично активне вугілля можна отримати піролізом будь-якої мінеральної та органічної вуглецевмісної сировини [9].

Хімія поверхні має суттєвий вплив на властивості вуглецевих сорбентів і визначає їх поведінку у різноманітних фізико-хімічних процесах, у тому числі, технологічних. Присутність навіть незначної кількості тих або інших поверхневих груп або атомів може суттєвим чином впливати на характеристики активного вугілля та докорінно змінювати параметри процесів за його участю. Так, аніонообмінна здатність, каталітична активність і адсорбційна ємність вугілля при введенні до його складу не більше 2–3 % кисню або азоту можуть підвищуватися у декілька разів [9].

Широке застосування активного вугілля при очищенні стічних вод стримується економічними показниками. Крім того, встановлено, що синтетичні

модифікації активованого вугілля характеризуються більш вираженими сорбційними, іонообмінними та відновними властивостями порівняно з технічними вуглецями, а також підвищеною міцністю, що забезпечує його стабільну роботу та тривале використання. Так, в роботі [10] як об'єкт досліджень використовували синтетичне АВ сферичної грануляції типу СКН, отримане на основі вінілпіридинових іонообмінних смол.

Перспективними сорбентами є також вуглецеві волокнисті матеріали за рахунок поєднання в одну операцію фільтруючих і сорбційних властивостей, а також їх високої питомої поверхні і розвиненої пористості [11, 12]. Так, базальтове волокно є сорбентом з хаотично розташованими штапельними волокнами товщиною до 3 мкм. Хімічний склад волокна, %: 47,8 –  $\text{SiO}_2$ ; 15,9 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 8,9 –  $\text{CaO}$ ; 6,3 –  $\text{FeO}$ ; 5,8 –  $\text{MgO}$ ; 15,4 – решта. Цей сорбційний матеріал не горючий та екологічно чистий при використанні [13, 14].

В цілій низці робіт запропоновано використання як сорбентів для очищення промислової технічної води твердих відходів металургійних [15–19], електролізних [20], електросталеплавильних [21] виробництв. Такі сорбенти є дешевими і, як правило, використовуються для очищення стічних вод від катіонів металів.

Так, в роботах [22, 23] отримано сорбційний матеріал для очищення технічної води від радіонуклідів та іонів важких металів на основі твердих відходів гальванічних виробництв. Як полімерні складові використовували карбоцепний жорсткий полівінілхлорид, ацетат целюлози, а також АБС-пластик, що містить 5,25% бутадієнстирольного каучуку, 15–30% акрилонітрилу (решта – стирол). Сорбент показав задовільні сорбційні властивості.

Гранульований сірковмісний сорбент може бути отриманий при проведенні поліконденсації натрію полісульфіду з трихлорпропановою фракцією відходів виробництва епіхлоргідрину, що містять 76,6 % 1,2,3-трихлорпропану, у присутності золошлакового матеріалу – відходу роботи ТЕС, який виступає центрами поліконденсації [24]. Отриманий сорбент однорідний за гранулометричним складом, містить 55–60 % сірки і ефективний для сорбції

важких металів. Максимальна сорбційна ємність отриманого сорбенту за цинком становить 57 мг/г.

Однак, необхідно зазначити, що адсорбенти, які мають високу сорбційну ємність, дуже дорогі і дефіцитні. Застосовувати такі сорбенти економічно доцільно лише за умови їх багаторазового використання. Тому необхідним елементом будь-якої технологічної схеми адсорбційного очищення є регенерація адсорбенту після насичення його речовинами, вилученими зі стічних вод.

З іншого боку Україна може повністю забезпечити себе природними сорбентами [25]. Проте використання таких сорбентів (наприкладі бентонітових мінералів) в природоохоронних технологіях є обмеженим (4 %) у порівнянні з іншими галузями, наприклад: у ливарному виробництві – 52 %, харчовій промисловості – 6 %, сільському господарстві – 18 %.

Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти, як бентоніт, палигорськіт, глауконіт проявляють високі адсорбційні, каталітичні та іонообмінні властивості і здатні селективно вилучати з водних розчинів різні класи небезпечних речовин [26–29]. Одним із важливих аспектів перспективності використання природних мінералів для потреб різних галузей промисловості є їхня не токсичність. Економічна доцільність використання цих реагентів у різних технологічних процесах зумовлена можливістю регулювання їхньої геометричної структури та хімічної природи поверхні, а також наявністю в Україні достатніх запасів, зосереджених у промислових родовищах, і невисокою вартістю мінералів.

Можна виділити чотири найбільш поширені в Україні і найбільш застосовувані сорбенти:

- *природний цеоліт* – алюмосилікати із загальною хімічною формулою  $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , де Me – катіон лужного металу,  $n$  – його валентність;
- *бентоніт* – монтморилоніт  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;
- *палигорськіт*  $\text{Mg}_{2,5}[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- *глауконіт*  $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2[\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10}](\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Для очищення промислових стічних вод застосовують цеоліти, які за



походженням є алюмосилікатними мінералами вулканічного походження і у своєму складі містять оксиди металів та лужноземельні метали. До Сокирницького родовища природних цеолітів (Закарпаття), яке є одним із найбільших в світі, належать клиноптилоліт та хабазит, які значно відрізняються як хімічним складом, так і топологією структури [30–33]. З метою їх ефективного застосування як сорбентів у роботах наводиться процес модифікації цеолітів. З врахуванням від’ємного заряду кристалічної матриці природних цеолітів хімічна модифікація розширює спектр поглинання не лише на катіони, але і на аніони та органічні сполуки [33].

Основні запаси бентонітів України зосереджені в Дашуківському (104,7 млн. т) та Горбському (6,8 млн. т) родовищах. У залежності від складу обмінного комплексу розрізняють лужні (натрієві і кальцієво-натрієві) та лужноземельні (кальцієві, магнієво-кальцієві) бентоніти. Завдяки будові кристалічних ґраток бентоніти мають багато специфічних властивостей, найбільш важлива з яких – іонообмінна здатність. В роботі [34] вивчено процеси адсорбційного очищення купрумвмісних розчинів із застосуванням природної бентонітової глини Язівського родовища сірки.

Означені природні адсорбенти виявили високі сорбційні та ємкісні характеристики при очищенні розчинів купруму(II) в широкому діапазоні концентрацій.

Перспективність та ефективність застосування природних мінеральних сорбентів, зокрема бентоніту, для очищення стічних вод підтверджується його перевагами перед іншими сорбентами, а саме: вони виграють у доступності, собівартості, в можливості регенерації та багаторазового використання. В роботі [35] встановлена доцільність застосування бентонітової глини різних шарів для очищення стічних вод від іонів купруму(II). Експериментально доведено, що поглинання іонів купруму(II) глинами Черкаського родовища залежить від природи сорбенту і його кількості: зі збільшенням товщини шару глини кількість поглинутих іонів важких металів зростає.

Сорбційні властивості природних глин можна збільшити за рахунок їх

механічної активації [36] або хімічної модифікації [37]. Після механічної активації сорбент може бути використаний у динамічних умовах. В результаті хімічного модифікування, як правило, спостерігається підвищення ефективності сорбенту. При модифікації бентоніту хітозаном зростає простір між шарами монтморилоніту і підвищується його сорбційна здатність за рахунок введення додаткової великої кількості  $-NH_2$  і  $-OH$  функціональних груп, які є координуючими центрами для зв'язування іонів металів [38]. При цьому ступінь вилучення іонів купруму(II) з розчинів з концентрацією  $15 \text{ мг/дм}^3$  на функціоналізованому бентоніті зростає вдвічі – до 94,78 %, порівняно з немодифікованим сорбентом.

Глауконіти Адамівської групи родовищ Хмельницької області є природними пісками (12,6 млн. т), що містять 50–70 % мінералу глауконіту. Глауконітові мікроконкреції мають ефективну питому поверхню, високу ємкість катіонного обміну та ємкість моношару. Крім цього, необхідно зазначити, що запаси природного палигорськіту Дашуківського родовища (Черкаська область) оцінюються теж в 8,4 млн. т.

Таким чином, можна констатувати, що очищення промислових стічних вод природними або штучними сорбентами є одним із основних методів вилучення із їх складу забруднюючих речовин.

## 1.2. Очищення промислових сульфідно-лужних стічних вод

Ефективне очищення стічних вод підприємств хімічної, нафтохімічної та вугільної промисловості від сірковмісних сполук передбачає розроблення та впровадження у виробництво нових методів, які б забезпечили екологічно безпечне використання водних ресурсів України. Це обумовлено, в першу чергу, високою токсичністю таких сполук та неможливістю розведення їх високотоксичних стічних вод технічною водою до нормативних значень ГДК з наступним забрудненням природних водойм [39].

Одним із методів знезараження сірчистих сполук є використання сірчистих

бактерій – біохімічне окиснення [40], однак при високій концентрації сірчистих сполук в промислових стічних водах ефективність цього методу суттєво зменшується. Крім того, цей високотехнологічний метод вимагає великих матеріальних затрат.

Використання традиційних окисників ( $\text{NaClO}$ ,  $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) для реагентного очищення промислових стічних вод від сірчистих (сульфурвмісних) сполук [41, 42] є значно менш ефективним у порівнянні із сучасними окисно-каталітичними системами.

Так, в основі сучасних технологій знесірчення легкої нафти та газоконденсату лежить екстракція сульфурвмісних сполук 10–12 % розчином натрію гідроксиду [43] або їх каталітичне окиснення киснем повітря [44]. В першому випадку утворюються сульфідно(меркаптидно)-лужні розчини, а в другому – водні розчини алкілдисульфідів, натрієвих солей сульфідної, тіосульфатної та алкілсульфонатної кислот [45, 46], які потрібно додатково очищати. Окиснювальний метод на сьогодні вважають найбільш перспективним процесом знесірчення нафти, нафтових фракцій та газового конденсату у світі, що обумовило розробку:

- процесу знесірчення серії ASP, компанія «Uni Pure» (США);
- процесу знесірчення ODS нафтових дистилятів за допомогою гідропероксидного окислювача, компанія «Lyondell Chemical Co»;
- процесів знесірчення ДМС-1, ДМС-1М, ДМС-4, компанія «Тенгизшевройл» (Казахстан).

Необхідно зазначити, що сучасні методи очищення вуглеводневої сировини (нафта, газ) від сульфурвмісних сполук ґрунтуються на лужній екстракції таких сполук (зокрема меркаптанів) з наступним їх окисненням киснем повітря на гомогенних або гетерогенних каталізаторах. На рис. 1.1 наведена принципова технологічна схема процесу демеркаптанізації нафти і газу (ДМС-4) сирової нафти з використанням гомогенного каталітичного комплексу: 4–5 % водного розчину їдкого натру та 0,005 % каталізатора ИВКАЗ [47].

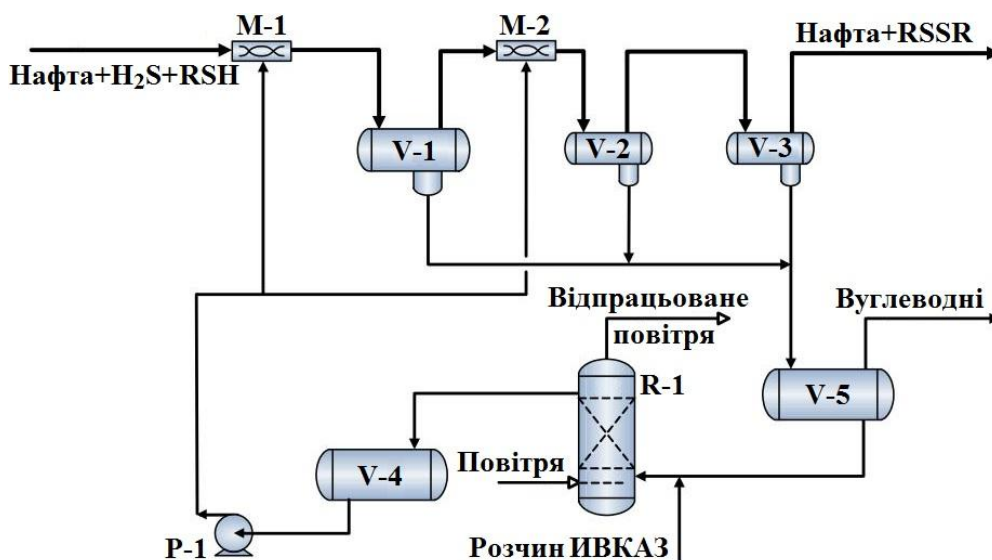
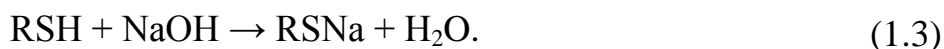
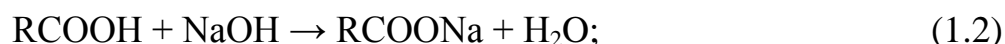
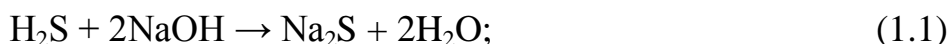


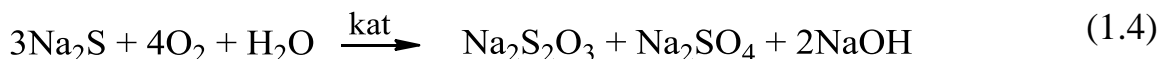
Рис. 1.1. Принципова технологічна схема процесу ДМС-4:

М-1 – змішувач 1-го ступеня; V-1 – сепаратор 1-го ступеня; М-2 – змішувач 2-го ступеня; V-2 – сепаратор 2-го ступеня; V-3 – сепаратор-коалесцер; V-5 – сепаратор; R-1 – регенератор; V-4 – урівнювальна ємність; P-1 – насос

Наведена двоступенева технологія очищення сирової нафти від сірководню, нафтових кислот та низькомолекулярних меркаптанів  $C_1-C_2$  забезпечує її очищення з вмістом останніх не більше 5 ppm. При цьому до складу очищеної нафти входять розчинні дисульфіді RSSR, а сам хімізм процесу включає утворення на 1-ій та 2-ій стадії екстракції відповідних лужних солей [47]:



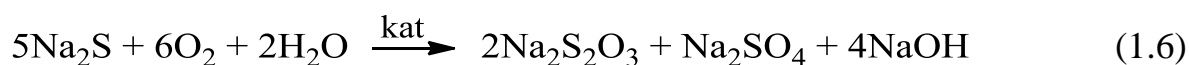
В сепараторі R-1 проходить регенерація лужних розчинів з утворенням натрію сульфату, тіосульфату та алкілдисульфідів:



З метою усунення неприємного запаху сірковмісних сполук наведена технологія передбачає систему очищення рециркулюючого лужного розчину, однак на схемі вона відсутня, відсутні також будь-які дані стосовно утилізації

водних розчинів, до складу яких входять натрію сульфати та тіосульфати. Необхідно відмітити, що процес ДМС знайшов широке практичне впровадження на газо- та нафтопереробних підприємствах: Тенгизькому ГПЗ (Казахстан), Оренбурзькому ГПЗ (РФ) та Мажейкяйському НПЗ (Литва).

За останній час набув широкого практичного використання процес локального окисно-каталітичного знешкодження стоків (ЛОКОС) [43, 47, 48]. Процес ЛОКОС, стосовно сульфідно-лужних розчинів з використанням кисню повітря та гетерогенних каталізаторів КСМ, за хімізмом процесу аналогічний раніше розглянутому процесу ДМС-4 (реакції (1.1)–(1.5)) [43, 47, 48]:



Відмінність полягає лише в більш глибокому окисненні меркаптанів не до алкілдісульфідів, а до алкілсульфонатів [43, 49]:



що, очевидно, пов'язане з більш високою каталітичною активністю каталізаторів КСМ порівняно з каталізаторами ИВКАЗ. Реакції каталітичного окиснення (1.6) і (1.7) проходять в присутності полімерного гетерогенного каталізатора КСМ за помірних температур 70–80 °С та тиску 0,5 МПа. Автори стверджують, що натрій тіосульфат, натрій сульфат та алкілсульфонати, які утворюються, не мають неприємного запаху, значно менш токсичні, що дозволяє подавати їх безпосередньо на загальнозаводські біологічні очисні споруди. При цьому, як побажання, зазначається, що для зменшення водоспоживання в замкнених технологічних циклах необхідно передбачити знесолення існуючих за технологією ЛОКОС стоків, наприклад, методом зворотного осмосу, що в умовах діючих нафтопереробних заводів-гігантів є завданням, що практично не реалізується.

На недостатню ефективність знешкодження сульфідно-лужних розчинів (стоків) вказано в роботі [43]. Так, на рис. 1.2 показана принципова технологічна схема знешкодження сульфідно-лужних стоків з використанням гетерогенних каталізаторів КСМ (процес ЛОКОС).

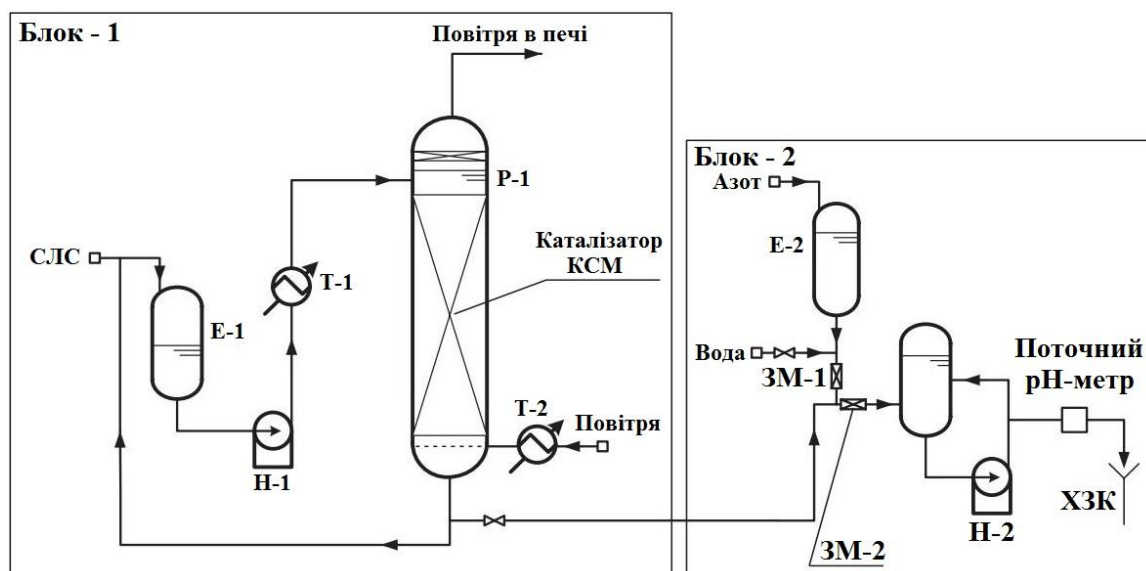


Рис. 1.2. Принципова технологічна схема знешкодження сульфідно-лужних стоків: Блок-1 – окиснення натрію сульфіді; Блок-2 – нейтралізація знешкоджених лужних розчинів; E-1 – ємність для зберігання СЛС; E-2 – ємність для зберігання сульфатної кислоти; P-1 – реактор окиснення; P-2 – реактор нейтралізації; T-1,2 – нагрівачі; H-1,2 – насоси; ЗМ-1,2 – змішувачі; ХЗК – заводська каналізація

Наведена технологічна схема (рис. 1.2) складається із блока 1 – окиснення натрію сульфіді за реакцією (1.4) в присутності каталізатора КСМ та блока 2 – нейтралізації знешкоджених сульфідно-лужних розчинів (стоків) концентрованою сульфатною кислотою, після чого нейтралізовані стоки зливаються у заводську каналізацію. Безумовно, такі розчини (стоки) необхідно обов'язково додатково очищати від залишкової кількості нафти, алкілдисульфідів, натрієвих солей сульфатної, тіосульфатної та алкілсульфонатної кислот. Крім того, отримані в роботі [43] результати щодо ступеня очищення сульфідно-лужних розчинів (стоків) від  $\text{Na}_2\text{S}$  та  $\text{RSNa}$  (табл. 1.1) вказують на те, що:

- якість і повнота знешкодження сульфідно-лужних розчинів від сульфідів і меркаптанів сильно залежить від природи і активності каталізатора. При цьому, навіть кращі з них (КС-2), забезпечують ступінь очищення на 88,7–96,0 %, тобто при такій технології знешкоджені стоки будуть мати сильний неприємний запах;
- газова суміш, яка подається із реактора P-1 на спалювання (рис. 1.2), буде утворювати високотоксичний  $\text{SO}_2$ , що вимагає його додаткової утилізації;

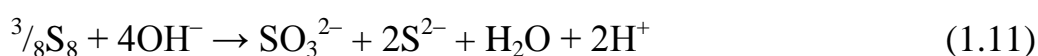
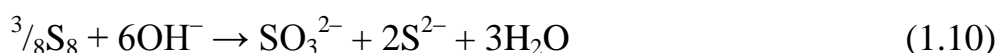
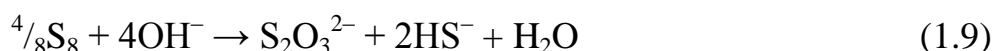
– виділення елементної сірки ( $S^0$ ) на вихідному клапані реактора окиснення в присутності каталізатора УВКО [43] вказує на те, що наведені раніше хімічні перетворення  $S^{2-} \rightarrow S^{+6}$  (реакції (1.1) та (1.4)) дещо спрощені.

Таблиця 1.1

Результати очищення сульфідно-лужних розчинів з установки  
концентрування пропілену Московського НПЗ

Каталізатор	Вміст $Na_2S$ , % мас.		Ступінь очищення, %	Вміст $RSNa$ , % мас.		Ступінь очищення, %		
	почат- ковий	через 60 хв		почат- ковий	через 60 хв	всього	в т.ч. окис- нено	від- дуб
КС-2	0,63	сліди	99,0	0,74	відсутність	100,0	96,0	4,0
КС-2	0,78	сліди	99,0	0,53	відсутність	100,0	89,0	11,0
КС-2	0,31	0,032	89,6	0,68	0,032	95,3	86,7	8,6
УВКО	0,62	0,150	76,0	0,53	0,14	73,6	52,8	20,8
УВКО	0,28	0,059	78,9	0,37	0,026	93,0	71,9	21,1
Без каталізатора	0,72	0,240	66,7	0,69	0,53	23,2	2,9	20,3

На нашу думку, процес більш складний і супроводжується утворенням цілої низки сполук сірки в проміжних ступенях окиснення ( $S^0$ ,  $S^{+4}$ ) [49]:



Наведена нами хімічна взаємодія (реакції (1.8)–(1.11), каталізатор УВКО, Рязанський НПЗ) в реакторі Р-1 каталітичного окиснення сульфідно-лужних розчинів (стоків) підтверджується виділенням елементної сірки ( $S_8$ ) на вихідному клапані реактора. При цьому, ступінь очищення сульфідно-лужних розчинів/ стоків від загальної сірки складає лише 52,8–71,9 %, тоді як при використанні більш активного каталізатора КС-2 (Павлоградський, Мажейкяйський, Омський, Уфимський НПЗ) утворення елементної сірки не спостерігалось, а ступінь очищення від загальної сірки був значно вищим і складав 86,7–96,0 % [43].

В роботах [49, 50] запропоновано принципово нове вирішення проблеми утилізації (знешкодження) промислових сульфідно-лужних розчинів. Запропоновані технології утилізації ґрунтуються на хімічній взаємодії сульфідних розчинів з водними розчинами солей металів III–V аналітичних груп за сульфідною класифікацією [49]:



де  $M^{n+} = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$

або з елементною сіркою [50]:



з утворенням відповідних натрію полісульфідів. Так, на рис. 1.3 наведена принципова технологічна схема отримання натрію полісульфідів за реакцією (1.13).

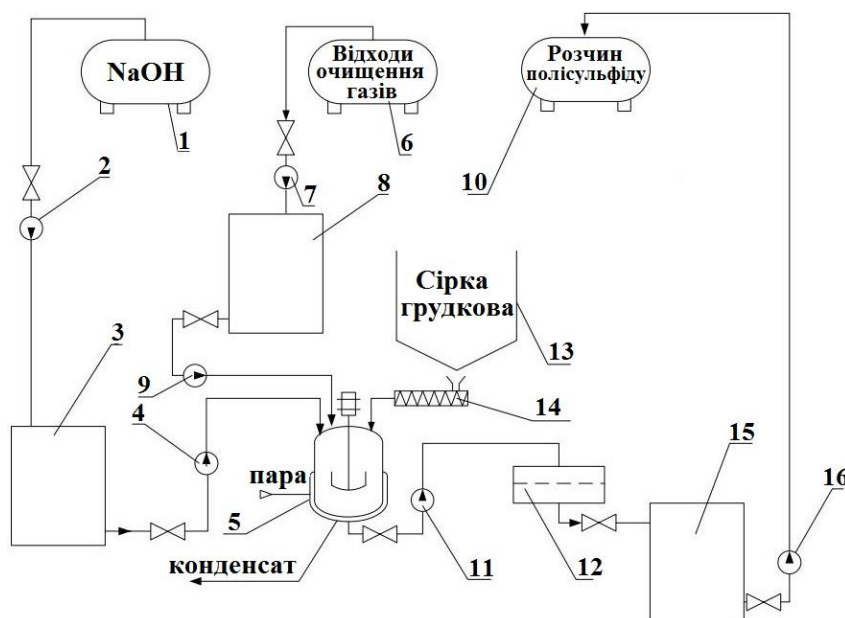


Рис. 1.3. Принципова технологічна схема виробництва натрію полісульфідів шляхом розчинення сірки в сульфідно-лужних стоках: 1 – ємність для розчину NaOH; 6 – ємність для сульфідно-лужних стоків; 10, 15 – ємність для натрію полісульфідів; 13 – бункер для сірки; 5 – реактор з мішалкою; 3, 8 – мірники; 2, 4, 7, 9, 11, 16 – насоси; 12 – фільтр; 14 – шнековий дозатор

Утилізація сірковмісних стоків за наведеною схемою передбачає проведення основних технологічних операцій хімічної переробки і завершується вилученням натрію полісульфідів, які можуть знайти практичне використання в різних виробничих галузях.



Таким чином, наведені літературні дані щодо десульфуризації промислових сульфідних та меркаптидних розчинів в присутності гомогенних та гетерогенних каталізаторів вказують на суттєві недоліки, недосконалість та необхідність розробки альтернативних методів їх очищення. Одним із таких методів є адсорбційне очищення промислових стічних вод від сульфурвмісних сполук з використанням сорбційних матеріалів природного походження – цеолітів, бентонітових глин, глинозему, кремнезему; різних модифікацій активованого вугілля: АГ-3, БАУ-А, ОУ-А, ДУ, полімерних органопоглиначів або сумішевих сорбентів.

### 1.3. Очищення гальванічних промивних вод від катіонів металів

Гальванічні виробництва належать до найбільш поширених промислових технологій, що відрізняються великою кількістю промислових відходів, значним об'ємом стічних вод, які містять високотоксичні катіони важких металів – хрому(III, VI), феруму(III), цинку(II), кадмію(II), купруму(II), нікелю(II) тощо [51].

Відомо багато методів очищення стічних вод гальванічного виробництва від сполук важких металів – реагентний, іонообмінний, сорбційний, мембранний, біохімічний, електрохімічний [52–54], кожен із них має свої переваги та недоліки.

Для глибокого очищення стічних вод від забруднювачів використовують метод сорбції, ефективність якого коливається від 80,0 % до 99,5 % в залежності від хімічної природи адсорбенту, величини адсорбуючої поверхні, структури та властивостей забруднюючих речовин [55–58]. Цей метод знайшов широке застосування для доочищення стічних вод від іонів важких металів в Україні і за кордоном.

Як адсорбенти застосовують синтетичні сорбенти (активне вугілля, вуглецеві волокнисті матеріали, відходи виробництв і ін.) та сорбенти природного походження (глинисті породи, діатоміти, туфи і ін.). Одним із найпоширеніших сорбентів є активоване вугілля. Його використовують як фільтруюче завантаження або вводять у порошкоподібному вигляді. Для постійної сорбційної обробки води використовують гранульоване вугілля, яке можна регенерувати.

Адсорбцію іонів  $\text{Cu(II)}$  з водних розчинів гранульованим активованим вугіллям досліджено в [59]. Ступінь вилучення іонів купруму(II) склав 71 %. З метою підвищення сорбційної ємності гранульованого активованого вугілля відносно іонів  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Cd(II)}$  автори [60] нанесли на його поверхню оксид  $\text{Mn}$ . При цьому сорбційна ємність за кадмієм(II) склала 27,8 мг/г, а за купрумом(II) – 86 мг/г.

Для вилучення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  з гальванічних стічних вод запропоноване активоване вугілля, виготовлене з кокосової шкарлупи, поверхня якого хімічно активована цинк хлоридом [61]. Встановлені оптимальні параметри процесу: доза адсорбенту, швидкість перемішування та рН води.

У роботі [62] для видалення купруму(II) використовували монодисперсне активоване вугілля з функціональними аміногрупами. Останні були отримані відновленням нітро-групи до аміно-групи наявних ароматичних фрагментів.

Авторами [63] досліджено вилучення іонів  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  та  $\text{Cd(II)}$  із виробничих стічних вод мінерально-вугільними сорбентами. Адсорбцію здійснювали в динамічних умовах з використанням адсорберів довжиною 100 см, діаметром 12 см, об'ємом шару – 10 або 20  $\text{дм}^3$ . Ступінь вилучення іонів цинку(II), нікелю(II), купруму(II) та кадмію(II) складав 94,7–99,8 %, а п्लумбуму(II) – 68,2 %. Найбільш ефективним виявився матеріал з мінеральною складовою 86 %, питомою поверхнею – 100  $\text{м}^2/\text{г}$ , розміром пор – 4,9 нм при  $\text{pH} \approx 9$ . Модифікування поверхні сорбенту лугом або сполуками сульфуру підвищує ступінь вилучення важких металів зі стічних вод.

Проводяться дослідження з пошуку недорогих ефективних сорбентів на основі органічних відходів для вилучення важких металів зі стічних вод. Так, в оглядах [64, 65] наведені дані щодо використання для вилучення із стічних вод іонів важких металів біополімерних сорбентів, отриманих з рослинної сировини: відходів сільського господарства, деревини, морських водоростей, біомаси бактерій, дріжджів тощо. Такі сорбенти мають різну сорбційну ємність щодо катіонів металів. Для вилучення іонів  $\text{Cu(II)}$  перспективними є біосорбенти з відходів та побічних продуктів сільського господарства, переробної промисловості, лісових ресурсів (кори, тирси тощо).

Окрім природних полімерних матеріалів сировиною для сорбентів можуть бути і синтетичні. Так, в роботі [66] сорбент отримали шляхом хімічної модифікації ПАН-волокна, на поверхні якого утворилися первинні та вторинні аміногрупи. Ємність за іонами купруму та хрому склала 160 і 240 мг/г, відповідно.

Аналіз останніх досліджень показав перспективність застосування природних сорбентів, таких як бентоніт, палигорськіт, глауконіт тощо, для очищення води від важких металів [65, 67–69]. Одним із важливих аспектів перспективності використання природних сорбентів є їхня не токсичність, достатні запаси в Україні та невисока вартість.

В роботі [70] для очищення стічних вод від іонів важких металів запропоновано використовувати сорбент з природного цеоліту і діатоміту, наноактивованій за допомогою ультразвукового проточного диспергатора. Найкращими сорбційними властивостями володіє сорбент з вмістом діатоміту 20–30 %, термічно оброблений за температури 250–300 °C.

Авторами [71] досліджено адсорбцію іонів важких металів за їх одночасної присутності в стічних водах на природному кліноптилоліті Сокирницького родовища. Показано, що вирішальний вплив на адсорбцію має рН середовища. Найефективніше іони Cu(II), Zn(II), Cr(III, VI), Ni(II), Fe(II, III) вилучаються з слабкокислого середовища. Той же сорбент без додаткової термічної або хімічної обробки запропоновано використовувати для доочищення стічних вод від Cu(II), Mn(II), Pb(II), Fe(III) та Zn(II), а потім тверду фазу кліноптилоліту застосовувати як складову твердого покриття доріг та в технічному будівництві [72]. Загалом, перевагами природних сорбентів є їх доступність та можливість утилізації відпрацьованих матеріалів у будівельній промисловості [73].

Як сорбент для очищення стічних вод від іонів важких металів досліджено шлаки, що утворюються при виробництві чавуну – відходи електрометалургійної промисловості [74]. Шлак після подрібнення модифікували HCl та використовували для очищення гальванічних стічних вод в статичних умовах. Ефективність вилучення іонів купруму(II) склала 94,5 %.

Таким чином, необхідно відмітити перспективність та актуальність використання сорбційних процесів у технологіях глибокого очищення води, які

дозволяють ефективно вилучати важкі метали із забруднених вод навіть при дуже малих концентраціях.

#### 1.4. Сорбційне очищення водних розчинів виробництва безалкогольних напоїв

Однією з провідних галузей промисловості України є виробництво харчових продуктів та напоїв, для яких є характерним високе споживання води і утворення великої кількості висококонцентрованих стічних вод. Серед підприємств харчової галузі важливе місце за об'ємами спожитої води та обсягами стоків займають заводи безалкогольних напоїв, на яких практично відсутні очисні споруди. Тому розробка та застосування модернізованих технологій підготовки та використання води на таких підприємствах є важливим завданням цієї галузі.

Під час виробництва безалкогольних напоїв вода витрачається на варіння сиропу, приготування купажу, охолодження сиропу, мийку обладнання, пляшок, технологічних трубопроводів і на роботу холодильно-компресорних установок [75]. Тобто джерелами стічних вод є практично всі стадії виробництва. Для цієї суміші стічних вод характерний широкий діапазон коливань рівня рН і температури, а також надзвичайно високий вміст забруднюючих речовин, як правило, у розчиненому вигляді.

Для очищення водно-цукрових розчинів цукрових виробництв, а також виробництв безалкогольних напоїв широко використовуються адсорбційні методи очищення з використанням різних марок активованого вугілля: БАУ-А, АГ-3, АГ-5, КАД [76–79]. До переваг адсорбційного методу очищення водно-цукрових розчинів відносять: можливість видалення забруднень практично до мінімальної залишкової концентрації незалежно від їхньої хімічної стійкості та відсутність вторинних забруднень.

Для практичного використання вуглецевих адсорбентів в цукровій промисловості важливою обставиною є їх здатність зберігати властивості після багаторазової регенерації. Відомі кілька типів регенерації: проста (промивання

гарячою водою з наступним обробленням перегрітою парою), високотемпературне прожарювання при температурі 600–800 °С) та хімічна (оброблення розчинами кислоти та лугу).

В роботі [80] досліджено дію різних марок активного вугілля вітчизняного виробництва на ефективність очищення водно-цукрового сиропу. Проведена оцінка знебарвлюючої здатності активного вугілля КАУ-1К та СКН в порівнянні з відомим типом вугілля АГС-4. Встановлено, що вугілля СКН-3 має найбільш високі адсорбційно-кінетичні характеристики в порівнянні з досліджуваним активованим вугіллям.

Необхідно зазначити, що як сорбенти для очищення водно-цукрових розчинів в Україні пропонується використання природних дисперсних мінералів. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти здатні селективно вилучати з водних розчинів різні забруднюючі речовини. В роботі [81] автори використали природні сорбенти для очищення водних розчинів цукрози. Проведені дослідження показали, що найкращий ефект зниження забарвленості розчинів з невеликою концентрацією цукрози (до 15–20 %) спостерігався для монтморилоніту та глауконіту.

У виробництві безалкогольних напоїв для очищення водно-цукрових розчинів методом адсорбції широко використовують активоване деревне подрібнене вугілля БАУ-А. Активоване деревне подрібнене вугілля БАУ-А виготовляють з екологічно чистої сировини (деревини берези) під впливом водяної пари при температурі 800–950 °С з подальшим подрібненням. Даний сорбент є пористим матеріалом з сильно розвиненою сорбційною поверхнею, широким діапазоном пор. Це дає можливість ефективного використання БАУ-А для очищення рідких середовищ від широкого спектра домішок (від дрібних, порівняних з молекулами йоду, до молекул жирів, масел, нафтопродуктів та хлорорганічних сполук).

Сучасні технології виробництва безалкогольних напоїв повинні відповідати комплексному вирішенню питань енерго-, ресурсо- та екологозбереження [82]. Згідно цього, сучасне виробництво цукру повинно передбачати такі

взаємопов'язані технологічні процеси: додаткове очищення технічної води та збільшення її частки в оборотних промислових циклах [83]; додаткове використання регенованих фільтруючих речовин (активованого вугілля (АВ), кізельгуру (К), інших штучних або природних сорбентів) [84]; розроблення модульних технологій з використанням багатоступеневих адсорбційних установок з послідовним (стадійним) введенням сорбенту [85]. Такий підхід дозволяє повторно використовувати регеновані сорбенти та технологічну воду, зменшити матеріальні і енергетичні витрати і, як наслідок, зменшити екологічне навантаження на навколишнє середовище. Ці принципові положення стосуються і стадії очищення водного цукрового сиропу виробництва безалкогольних напоїв. Незважаючи на велику кількість сучасних методів очищення води від органічних домішок: нано-, ультра-, мікрофільтрація, коагуляція, реагентне оброблення, фотокаталіз [86] – адсорбція активованим вугіллем залишається одним з найбільш ефективних методів очищення промислової води від органічних домішок. Однак значна кількість АВ та інших сорбентів, що застосовуються у харчовій промисловості, повторно не використовується, що пов'язано із складністю його регенерації та суттєвими матеріальними затратами. Таким чином, на сьогодні актуальним є дослідження регенерації та повторного використання сорбентів, що використовуються у виробництві безалкогольних напоїв.

#### 1.5. Комплексна утилізація промислових відходів різних виробництв та можливе практичне використання отриманих продуктів перероблення

Досліджена на сьогодні комплексна утилізація промислових відходів стосується, в першу чергу, реагентного вилучення катіонів металів із стічних вод гальванічних виробництв та інших хімічних відходів шляхом їх взаємодії та утворенню нерозчинних у воді хімічних сполук. Останні, як правило, виступають вихідною сировиною при їх подальшому термічному обробленні.

Так, відомий спосіб комбінованого очищення стічних вод гальванічного виробництва від іонів важких металів обробкою їх сульфідно-лужним відходом

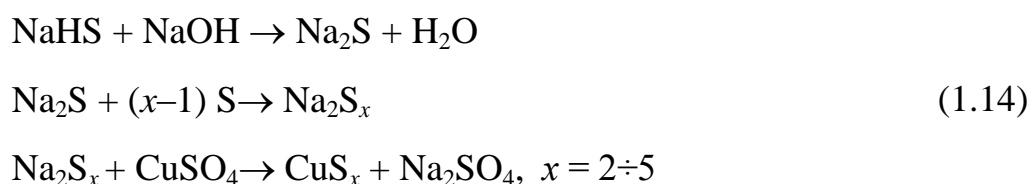
виробництва додатків до моторних олив, який утворюється при поглинанні сірководню розчином їдкого натру на стадії фосфатування алкілфенолу суспензією фосфор пентасульфід. Утворений при цьому осад відділяють фільтруванням [87]. Недоліком запропонованого методу є те, що при цьому не утилізуються токсичні алкілфеноли і фосфор пентасульфід, а сама реакція вимагає чіткого регулювання рН середовища і значення окисно-відновних потенціалів.

Відомий також спосіб переробки свинцево-цинкових відходів, що мають у своєму складі сполуки цинку(II), стануму(II), купруму(II), плавленням їх із вуглецевим відновником у присутності іонів лужних та лужно-земельних металів при температурі 880–1160 °C протягом 2–4 годин [88]; спосіб переробки відпрацьованих розчинів, що містять іони важких металів алюмінію(III), стануму(II), плюмбуму(II), нікелю(II), купруму(II), цинку(II), кобальту(II) та бісмуту(III), їх обробкою відходами металообробки, що містять у своєму складі фосфат-аніони, до утворення відповідних осадів [89]; спосіб утилізації і переробки гальваноосадів, що містять іони хрому(III), феруму(III), цинку(II), купруму(II), стануму(II) і плюмбуму(II) шляхом їх сумісного сульфідно-відновлювального сплавлення із первинною сировиною кольорових металів пірометалургійних виробництв [90]; спосіб комплексного перероблення відпрацьованих розчинів гальванічних виробництв, що містять іони хрому(III), нікелю(II) і купруму(II) шляхом їх нейтралізації до утворення гідроксидної форми, прожарювання при температурі не менше 900 °C до утворення відповідних осадів металів [91]; спосіб стабілізації суспензії гальванічних шламів шляхом їх феритизації ( $\text{MnFe}_{3-4}\text{O}_4$ ), що містять іони хрому(III), купруму(II), нікелю(II), цинку(II), феруму(III), плюмбуму(II), кадмію(II) лужним реагентом ( $\text{pH} = 9-10$ ) та обігрівом реакційної маси з інтервалом 3–4 град/хв до 70–80 °C [92]; спосіб отримання неорганічного пігменту зі шламів гальванічних виробництв, що містять гідроксиди та солі хрому(III), купруму(II), нікелю(II), алюмінію(III), цинку(II), кальцію(II), кадмію(II), феруму(III), шляхом їх термічного прожарювання при 120–800 °C протягом 10–80 хв та подальшого подрібнення [93]; спосіб очищення стічних вод гальванічного виробництва від

іонів нікелю(II) шляхом їх обробки лужним розчином диметилгліоксиму при  $\text{pH} = 8-9$ , додаванні перфторованого спирту та кінцевого виділення спиртової фази диметилгліоксимату нікелю(II) [94]; спосіб вилучення кольорових металів із розчинів, що містять іони нікелю(II), хрому(III), кадмію (II), цинку(II), купруму(II), феруму(III), шляхом їх реагентної обробки сульфатами або фосфатами лужноземельних металів до утворення відповідних осадів [95]; спосіб утилізації кислого відпрацьованого розчину гальванічних виробництв, що містить іони важких та кольорових металів, шляхом його обробки відпрацьованими лужними розчинами до  $\text{pH} = 6,5-8,0$ . При цьому за рахунок наявності у складі лужних розчинів фосфат-іонів утворюються нерозчинні фосфати металів, які потім фільтрують, висушують, подрібнюють та використовують як пігментну пасту [96].

В розглянутих вище роботах утворюються нерозчинні сульфідні  $\text{M}_2\text{S}_n$  [87], фосфати [89, 95, 96], гідроксиди [90, 91, 93], гліоксिमати [94] або ферити загальної формули  $\text{MnFe}_{3-4}\text{O}_4$  [92]. Термічне оброблення сульфідів та гідроксидів приводить до утворення суміші оксидів загальної формули  $\text{M}_2\text{O}_n$ , які, в свою чергу, можна використати як пігментну пасту або як металургійну сировину.

В роботі [97] авторами були проведені дослідження, що включали: очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів металів ( $\text{M}$ :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), фосфат  $\text{PO}_4^{3-}$  та амоній  $\text{NH}_4^+$ -іонів при їх сумісній присутності з утворенням важкорозчинних подвійних амонійфосфатних солей  $\text{NH}_4\text{MPO}_4$ . Останні можуть бути ефективно використані як мікродобрива у складі комбінованих азотно-фосфатних добрив [98]. В роботі [99] утилізацію відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів очищення сирової нафти від сульфурвмісних сполук запропоновано проводити шляхом їх реагентної взаємодії за загальною схемою:



Купрум полісульфіди  $\text{CuS}_x$ , що при цьому утворюються, використовували як



високотемпературне пластичне мастило у високонавантажених парах тертя. Автори [97] запропонували принципову схему утилізації відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів та промивних вод гальванічних виробництв (рис. 1.4), згідно з якою утворений натрію сульфід може бути використаний як хімічний реактив ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) або у вигляді відпрацьованого лужного розчину для отримання купрум(II) сульфід, який потім перетворюють на купрум полісульфід  $\text{CuS}_x$ .

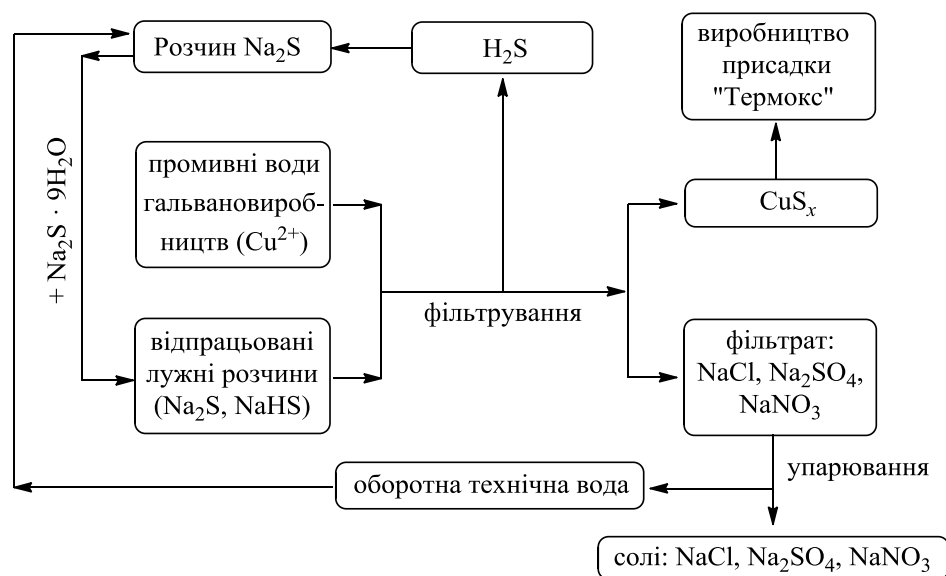
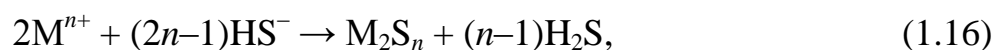


Рис. 1.4. Принципова схема утилізації відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів та промивних вод гальванічних виробництв

За способом [100] вилучення катіонів металів, що містяться в промислових відходах гальванічних виробництв, можна проводити за допомогою відпрацьованих лужно-сульфідних розчинів очищення сирової нафти, в складі яких спочатку визначають вміст сульфід- та гідросульфід-іонів, далі при температурі 15–20°C додають стехіометричну кількість іонів металу у складі промивних вод гальванічного виробництва з утворенням малорозчинних сульфідів металів, що мають низькі значення добутків розчинності. Малорозчинні сульфідні метали утворюються за такими загальними реакціями:



де  $\text{M}^{n+}$ :  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

В роботі [101] запропоновано метод комплексного очищення забрудненої відходами поверхневої води (на прикладі водних об'єктів Саратовської області) від нафтопродуктів і важких металів за допомогою модифікованого дезинфектантом органобентоніту. Доведено, що концентрація нафтопродуктів зменшується на 95%, а концентрація важких металів на 55%.

Аналіз останніх досліджень та публікацій показав, що сумісне перероблення та утилізація відходів різних галузей виобництва дозволяє вилучити цінні хімічні сполуки та суттєво покращити екологічний стан довкілля в місцях їх зберігання.

#### 1.6. Висновки до першого розділу та обґрунтування задач наукових досліджень

Систематизуючи та узагальнюючи наведені в огляді літератури наукові дані, можна зробити такі висновки:

1. Промислові стічні води нафтохімічних, гальванічних та харчових виробництв містять у своєму складі велику кількість забруднювачів, зазвичай добре розчинних у воді, включно з високотоксичними катіонами важких металів, сульфід-аніонами та низькомолекулярними меркаптанами.

2. При очищенні промислових стічних вод широко використовуються сорбційні процеси з використанням природних та штучних сорбентів, ефективність яких може бути суттєво збільшена фізичними або хімічними методами активування або модифікування поверхні сорбентів.

3. В патентній та спеціальній літературі нами не знайдено використання регенованої суміші сорбентів, що складається з активованого вугілля та кізельгуру, як в харчовій, так і в інших галузях промисловості.

4. На сьогодні вкрай мало технологічних розробок комплексного очищення стічних вод від забруднювачів, які б завершувались отриманням затребуваного кінцевого технічного продукту.

На підставі зазначеного вище поставлені такі задачі наукових досліджень:

– визначити принципову можливість регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) виробництва безалкогольних напоїв з метою повторного його цільового використання;

– дослідити сорбційні властивості регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) при очищенні від забруднювачів стічних вод окремих нафтохімічних, гальванічних та харчових виробництв;

– розробити технологічні схеми сорбційного очищення стічних вод окремих промислових виробництв від забруднювачів;

– дослідити спосіб утилізації відпрацьованого сорбенту після очищення стічних вод окремих промислових виробництв.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Запольський А. К. Основи екології / А. К. Запольський, А. І. Салюк. – К.: Вища Школа. – 2010. – 399 с.
2. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л.: Химия. – 1982. – 168 с.
3. Комаров В. С. Научные основы синтеза адсорбентов / В. С. Комаров. – Минск: Беларус. Навука. – 2013. – 181 с.
4. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. .П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН. – 1999. – 470 с.
5. Когановский А. М. Адсорбционная технология очистки сточных вод / А. М. Когановский. – К.: Техника. – 1981. – 275 с.
6. Исследование адсорбционной очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов / Д. Ю. Морозов, М. В. Шулаев, И. А. Храмова, Л. И. Хабибуллина // Химическая промышленность. – 2007. – Т. 84, № 3 – С. 141–144.
7. Исследование адсорбционной очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов / Д. Ю. Морозов, М. В. Шулаев, В. М. Емельянов, Е. Н. Нируллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2004. – № 1. – С. 95–98.
8. Проскуряков В. А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт. – Л.: Химия. – 1977. – 241 с.
9. Іваненко І. М. Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі [Електронний ресурс]: підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / І. М. Іваненко, Т. А. Донцова, Ю. М. Феденко. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського. – 2018. – 232 с.
10. Тарасенко Ю. О. Відновна сорбція міді на синтетичному активному вугіллі / Ю. О. Тарасенко, Л. І. Зарубицька, С. А. Копил // Наукові записки НаУКМА. – 2001. – Т. 19: Хімічні науки і технології. – С. 45–47.

11. Сорбционная активность и селективность углеродных материалов к ионам тяжелых металлов / [Э. Р. Валинурова, А. Р. Гимаева, Р. Р. Миниахметова и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2010. – № 2. – С. 307–309.
12. Сорбционная активность окисленных углеродных волокон к ионам тяжелых металлов / [А. Р. Гимаева, Э. Р. Валинурова, Д. К. Игдавлетова и др.] // Теория и технология металлургического производства. – 2011. – № 11. – С. 143–148.
13. Варшавский В. Я. Углеродные волокна / В. Я. Варшавский. – М.: Аспект Пресс. – 2005. – 500 с.
14. Варшавский В. Я. Современные волокнистые материалы для очистки жидких и газообразных сред / В. Я. Варшавский, Л. С. Скворцов // Заводское хозяйство. – 2004. – № 6. – С. 11–13.
15. Свергузова С. В. Очистка сточных вод от фосфатов с помощью шлаков Оскольского металлургического комбината / С. В. Свергузова, Т. А. Василенко // Наука – производству. – 2001. – № 3. – С. 13–16.
16. Миранов А. П. Пористые сорбционные материалы на основе алюминия / А. П. Миранов // Экологическая химия. – 1999. – № 8. – С. 87–91.
17. Свергузова С. В. Модификация шлака ОЭМК при очистке сточных вод / С. В. Свергузова, Т. А. Василенко, А. Б. Мирошников // Современные проблемы промышленной экологии: материалы Междунар. научно-практ. конф. – Орел, 2000. – С. 92–95.
18. Свергузова С. В. Использование шлака Оскольского электрометаллургического комбината для очистки сточных вод ионов тяжелых металлов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) / С. В. Свергузова, И. И. Проскурина // Сотрудничество для решения проблемы отходов: матер. II Междунар. конф. – Харьков, 2005. – С. 214–218.
19. Пат. 2455238 РФ. МПК C02F1/28 B01J20/24 B01J20/08. Способ очистки сточных вод от ионов меди / Л. Б. Сватовская, М. Н. Латутова, Е. И. Макарова, М. В. Шершнева, А. А. Кондрашов, П. Д. Кондратьев, М. М. Байдарашвили. – заявл. 11.01.2011; опуб. 10.07.2012.
20. Москвичева Е. В. Сорбент на основе отходов алюминиевого производства для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов /

- Е. В. Москвичева, О. Н. Кузнецова // Вода: химия и экология. – 2011. – № 4. – С. 54–57.
21. Лупандина Н. С. Использование производственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Н. С. Лупандина // Экология и промышленность. – 2010. – № 5. – С. 38–41.
  22. Тиньгаева Е. А. Ресурсосберегающая технология получения органо-минеральных сорбентов / Е. А. Тиньгаева, И. С. Глушанкова // Экология и промышленность России. – 2009. – № 9. – С. 30–32.
  23. Тиньгаева Е. А. Синтез и свойства органо-минеральных сорбентов / Е. А. Тиньгаева, М. В. Зильберман // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 9. – С. 15–18.
  24. Запорожских Т. А. Гранулированные серосодержащие сорбенты для извлечения тяжелых металлов из сточных вод / Т. А. Запорожских // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – С. 849–852.
  25. Про затвердження Загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року / Закон України від 21 квітня 2011 року.
  26. Овчаренко Ф. Д. Ионный обмен и поверхностные явления на дисперсных минералах / Ф. Д. Овчаренко // Успехи коллоидной химии. – М.: Наука. – 1973. – С. 67–77.
  27. Мельник Л. М. Ефективність дії природних дисперсних мінералів в очищенні водно-спиртових розчинів / Л. М. Мельник, В. В. Манк, І. І. Марцін // Наук. пр. Національного університету харчових технологій. – 2004. – № 15. – С. 23–25.
  28. Третинник В. Ю. Природные дисперсные минералы Украины и перспективы их использования в технологии водоочистки/ В. Ю. Третинник // Химия и технология воды. – Т. 20, № 2. – 1984. – С. 183–189.
  29. Sorption of Sr on clay minerals modified with ferrocyanides and hydroxides of transition metals / [M. A. Petrova, I. M. Krip, A. G. Flowers et al.] // Radiochemistry. – 2008. – Vol. 50, № 5. – P. 502–507.
  30. Petrus R. Kierunki zastosowań naturalnego zeolitu – klinoptylolitu / R. Petrus,

- J. Warchoń // Chem. Inż. Ekolog. – 2000. – 7 (4). – S. 327–337.
31. Petrus R. Tanie sorbenty stosowane w procesie usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych / R. Petrus, J. Warchoń, P. Koszelnik // Chem. Inż. Ekolog. – 2001. – 8 (7). – S. 667–678.
  32. Srivastava V. C. Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash / V. C. Srivastava, I. D. Mali, I. M. Mishra // Chem. Eng. Proc: Proc. Intensific. – 2009. – 48. – S. 370–379.
  33. Foo K. Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems / K. Y. Foo // Chem. Eng. J. – 2010. – 156. – S. 2–10.
  34. Петрова М. А. Адсорбційне очищення мідевісних стоків на бентоніті Язівського родовища сірки / М. А. Петрова, М. О. Войтович // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 5., № 10 (71). – С. 11–15.
  35. Сакалова Г. В. Дослідження сорбційного вилучення іонів Купруму (II) з Черкаського родовища / Г. В. Сакалова // Вісник Хмельницького національного університету. – 2013. – № 1. – С. 269–271.
  36. Bertagnolli C. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds / Caroline Bertagnolli, Sirlei Jaiana Kleinubing, Meuris Gurgel Carlos da Silva // Applied Clay Science. – 2011. – Vol. 53, № 1. – P. 73–79.
  37. Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites / G. Zhao, H. Zhang, Q. Fan, X. Ren, J. Li, Y. Chen, X. Wang // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 173, № 1–3. – P. 661–668.
  38. Use of Chitosan-modified Bentonite for Removal of Cu, Cl and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solution / [K. Ba, L. L. He, H. Tang et al.] // Kemija u Industriji. – 2014. – Vol. 63, № 7/8. – P. 253–258.
  39. Шипилов Д. Д. Совершенствование технологий очистки нефти от сероводорода на промышленных объектах: дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук: спец. 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» / Д. Д. Шипилов. – Бугульма, 2011. – 160 с.
  40. Соколова Г. А. Физиология и геохимическая деятельность тионовых

- бактерий / Г. А. Соколова, Г. И. Каравайко – М.: Наука, 1964. – 43 с.
41. Кузубова Л. И. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование) / Л. И. Кузубова, В. Н. Кобрина. – Новосибирск: Экология, СО РАН, ГННТБ, НИОХ, 1996. – Вып. 38. – 132 с.
  42. Золотова Е. Ф. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода / Е. Ф. Золотова, Г. Ю. Асс – М.: Стройиздат, 1975. – 224 с.
  43. Сероочистка нефтепродуктов и обезвреживание стоков на полимерном катализаторе КСМ / А. Г. Ахмадуллина, Р. М. Ахмадуллин, С. И. Агаджанян, А. Р. Зарипова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 6. – С. 10–16.
  44. Ахмадуллина А. Г. Современные технологии демеркаптанизации сжиженных газов керосина и обезвреживания сернисто-щелочных стоков / А. Г. Ахмадуллина, Р. М. Ахмадуллин, Г. Г. Васильев // Экспозиция. Нефть, газ. – 2016. – Т. 49, № 3. – С. 42–45.
  45. Копылов А. Ю. Технология подготовки и переработки сернистого углеводородного сырья на основе экстракционных процессов: автореф. дисс. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук: спец. 02.00.13 «Нефтехимия» / А. Ю. Копылов. – Казань, 2010. – 396 с.
  46. Черкесов А. Ю. Очистка сернисто-щелочных сточных вод нефтеоргсинтеза от сероводорода: дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук: спец. 05.23.04. «Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов» / А. Ю. Черкесов. – Волгоград, 2015. – 173 с.
  47. Превращения меркаптидов в процессе каталитического окисления молекулярным кислородом в водно-щелочных растворах / [А. Г. Ахмадуллина, Л. Н. Орлова, И. К. Хрущева и др.] // Журнал прикладной химии. – 1989. – № 1. – С. 53–57.
  48. Опыт промышленной эксплуатации гетерогенных катализаторов в процессах окислительного обезвреживания сернисто-щелочных стоков и водных технологических конденсатов / [А. Г. Ахмадуллина, Б. В. Кижаев, И. К. Хрущева и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1993. – № 2. – С. 19–23.
  49. Утилізація лужно-сульфідних розчинів промислових виробництв /



- [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, О. А. Гордієнко та ін.] // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2012. – № 1. – С. 30–33.
50. Малеваный М. С. Утилизация растворов сульфида натрия путем их использования как сырья в производстве полисульфидов натрия / М. С. Малеваный, Н. С. Рипак // Вісник КНУ імені Михайла Остроградського. Екологічна безпека. – 2010. – Випуск 6 (65), Ч. 1. – С. 174–176.
  51. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде / И. Тинсли. – М.: Мир, 1982. – 280 с.
  52. Долина Л. Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов : монография / Л. Ф. Долина. – Дн-вск.: Континент, 2008. – 254 с.
  53. Пляцук Л. Д. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Л. Д. Пляцук, О. С. Мельник // Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки. – 2008. – № 2. – С. 116–121.
  54. Безцінний О. О. Відтворення відпрацьованих стічних вод, забруднених іонами важких металів / О. О. Безцінний // Комунальне господарство міст. – 2018. – Випуск 142. – С. 45–48.
  55. Долина Л. Ф. Сорбционные методы очистки производственных сточных вод / Л. Ф. Долина. – Дн-вск.: ДИИТ. – 2000. – 84 с.
  56. Очищення стічних вод гальванічних виробництв сорбційними методами / С. Б. Большанина, Г. М. Гурець, Д. С. Балабуха, Д. В. Міляєва // Екологічна безпека. – 2014. – № 1. – С. 114–118.
  57. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью сорбентов / Ю. Н. Петухова, С. И. Ильина, А. В. Фурсенко, М. А. Носырев // Евразийский Союз Ученых. – 2019. – № 64. – С. 51–54.
  58. Bobade V. Heavy Metals Removal from Wastewater by Adsorption Process: A Review / V. Bobade, N. Eshtiagi // APPChE 2015 Congress incorporating Chemeca 2015. – режим доступу: <https://www.researchgate.net/publication/283505935>
  59. Almohammadi S. Removal of copper (II) from aqueous solutions by adsorption onto granular activated carbon in the presence of competitor ions / S. Almohammadi, M. Mirzaei // Advances in Environmental Technology. – 2016. –

- Vol. 2, № 2. – P. 85–94.
60. Huan-Jung Fan. Copper and cadmium removal by Mn oxide-coated granular active carbon / Huan-Jung Fan, Paul R. Anderson // *Separ. and Purif. Technol.* – 2005. – Vol. 45, № 1. – P. 61–67.
  61. Bernard E. Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater by Activated Carbon Prepared from Coconut Shell / E. Bernard, A. Jimoh, J. O. Odigure // *Res. J. Chem. Sci.* – 2013. – Vol. 3, № 8. – P. 3–9.
  62. Selective removal of copper (II) from aqueous solution using fine-grained activated carbon functionalized with amine / [W. Yantasec, Y. Lin, G. E. Fryxell et al.] // *Ind. and Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43, № 11. – P. 2759–2764.
  63. Grabas K. Usuwanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych z wykorzystaniem modyfikowanych adsorbentów mineralno-węglowych “Hydrosorb” / K. Grabas, M. Steininger // *Przem. Chem.* – 2005. – 84, № 3. – S. 179–183.
  64. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater – A review / Muhammad Bilal, Jehanzeb Ali Shah, Tayyab Ashfaq et al.] // *Journal of Hazardous Materials.* – 2013. – Vol. 263. – P. 322–333.
  65. Hlihor R. M. Removal of some environmentally relevant heavy metals using low-cost natural sorbents / R. M. Hlihor, M. Gavrilescu // *Environmental Engineering and Management Journal.* – 2009. – Vol. 8, № 2. – P. 353–372.
  66. Абалдуева Е. Извлечение ионов хрома и меди из сточных растворов волокнистым сорбентом / Е. Абалдуева, Т. Дружинина // *Хим. технол.* – 2005. – № 12. – С. 41–45.
  67. Застосування природних сорбентів у природоохоронних цілях / Р. Петрус, М. Мальований, Г. Сакалова, В. Бунько // *Науковий вісник національного університету біоресурсів та природокористування України.* – 2012. – № 171, Ч. I. – С. 139–144.
  68. E. E. ElSayed. Natural diatomite as an effective adsorbent for heavy metals in water and wastewater treatment (a batch study) / E. E. ElSayed // *Water Science.* – 2018. – Vol. 32, № 1. – P. 32–43.
  69. Митракова Т. Н. Сорбция ионов меди (II) природными материалами /

- Т. Н. Митракова, О. Н. Лукьянчикова, Е. Ф. Лозинская // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18, № 1. – С. 72–80.
70. Малкин П. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью наноактивированных комплексов природного цеолита и диатомита / П. Малкин // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Т. 10, № 2. – С. 31–41.
  71. Рогов В. М. Особливості адсорбції іонів важких металів із стічних вод природним клиноптилолітом / В. М. Рогов, А. Я. Регуш, І. А. Тихонова // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Теорія і практика будівництва. – 2009. – № 655 – С. 242–249.
  72. Яновська Е. С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів / Е. С. Яновська, І. В. Затовський, М. С. Слободяник // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 5. – С. 50–54.
  73. Петрушка І. М. Використання відпрацьованих сорбентів для виробництва будівельних матеріалів / І. М. Петрушка, О. Д. Тарасович // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Теорія і практика будівництва. – 2013. – № 755. – С. 305–308.
  74. Прожорина Т. И. Возможность усовершенствования очистки сточных вод гальванических производств / Т. И. Прожорина, О. С. Бурлакова // Весник ВГУ. Серія: географія, геоэкологія. – 2006. – № 1. – С. 67–70.
  75. Ковальчук В. А. Біотехнологія очистки стічних вод підприємств харчової промисловості / В. А. Ковальчук, О. В. Ковальчук, В. І. Самелюк // Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 2010. – Вып. 93. – С. 182–187.
  76. Сидоренко Ю. И. Технология очистки соков и сиропов сахарного производства / Ю. И. Сидоренко, А. А. Славянский, Г. А. Вовк // М.: Издательский комплекс МГУПП, 2003. – 246 с.
  77. Nancy H Paton. Colorant adsorption in the efinery / Nancy H Paton, Peter Smith // International Sugar Journal. – Vol. 85, № 1013. – P. 139–145.

78. Сапронов А. Р. Красящие вещества и их влияние на качество сахара / А. Р. Сапронов, Р. А. Колчева. – М.: Пищевая промышленность, 1975. – 347 с.
79. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах: монография / [В. В. Стрелко, В. А. Зажигалов, С. С. Ставицкая и др.] – К.: Наук.думка, 2008. – 303 с.
80. Купчик Л. А. Оцінка знебарвлюючої здатності деяких типів активованого вугілля густих напівпродуктів цукрового виробництва / Л. А. Купчик, Н. І. Штангеева, О. М. Молодницька. – К.: В-во: Цукор України. Техніка і технології. – 2014. – 5(101). – С. 25–28.
81. Дослідження вибору оптимального місця введення природних мінеральних сорбентів при виробництві цукру / [Н. О. Стеценко, О. М. Мірошников, О. В. Подрбій та ін.] // Цукор України. – 2011. – № 9–10 (69–70). – С. 43–46.
82. Семиноженко В. П. Промышленные отходы: проблемы и пути решения / В. П. Семиноженко, Д. В. Сталинский, А. М. Касимов. – Харьков: Изд-во «Индустрия», 2011. – С. 35–95.
83. Сорокин А. И. Обратное водоснабжение сахарных заводов / А. И. Сорокин. – М.: Агропромиздат, 1989. – 175 с.
84. Активне вугілля у водоготуванні для виготовлення напоїв / [С. І. Олійник, В. Л. Прибильський, А. М. Куц та ін. ] // Харчова наука і технологія. – 2014. – № 3 (28). – С. 36–42.
85. Проскуряков В. А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.
86. Кочкодан В. М. Фотокаталитические мембранные реакторы для очистки воды от органических загрязняющих веществ / В. М. Кочкодан, Е. А. Роля, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 4. – С. 399–416.
87. Патент РФ 2033972 С22 В 7/00. Способ очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов / Борбат В.Ф., Мухин В.А., Адеева Л.Н., Новикова И.М., Шаркова Г.И. Заявл. 23.07.1992.
88. Патент РФ 2130501 С22В 7/00. Способ переработки свинцово-цинковых отходов, содержащих олово и медь / Казанцев Г. Ф., Барбин Н. М.,

- Моисеев Г., Ватолин Н. А. – № 97121998/02; заявл. 17.12.1997; опубл. 20.05.1999.
89. Патент РФ 2110487 C02F 1/62, C 09 C 1/62, C 01 B 25/37. Способ переработки отработанного раствора, содержащего ионы тяжелых цветных металлов или их сплавов / Рослякова Н. Г., Конорев Б. П. – № 96120041/25; заявл. 25.09.1996; опубл. 0.05.1998.
90. Патент РФ 2070591 C22B 7/00. Способ утилизации и переработки гольваноосадков / Шин Н. С., Рыльников А. К., Чумарёв В. М., Гуляева Р. И., Ржевская А. П., Ранский О. Б., Сорокин А. А. – № 93040944/02; заявл. 12.08.1993; опубл. 20.12.1996.
91. Патент РФ 2179534 C02F 1/62, C02F 1/66. Способ комплексной переработки отработанных растворов гальванического производства / Родникова Т. В., Попов А. А. – № 99120258/12; заявл. 23.09.1999; опубл. 20.02.2002.
92. Патент РФ 2116978 C02F 11/00. Способ стабилизации суспензий гальванических шламов путем ферритизации / Заявитель.: Ульяновский государственный технический университет. – № 96103847/25; заявл. 27.02.1996; опубл. 10.08.1998.
93. Патент РФ 2113448 C09C 1/00. Способ получения неорганического пигмента / Чернушкин А. Н. – № 95119015/25; заявл. 09.11.1995; опубл. 20.06.1998.
94. Патент РФ 2010012 C02F 1/26. Способ очистки сточных вод от никеля / Бушковский А. Л., Кармадонов Л. Н., Бордунов В. В. – № 5005020/26; заявл. 10.09.1991; опубл. 30.03.1994.
95. Патент РФ 2039099 C22B 3/44, C22B 23:00, C22B 34:32. Способ извлечения цветных металлов из растворов / Костылев Д. С., Рыбаков Ю. К., Нестерова Л. И. – № 92009651/02; заявл. 04.12.1992; опубл. 09.07.1995.
96. Патент РФ 2069240 C25D 21/16. Способ утилизации кислого отработанного раствора гальванического производства / Рослякова Н. Г., Росляков Р. О. – № 5039015/26; заявл. 20.04.1992; опубл. 20.11.1996.
97. Комбінована переробка високотоксичних відходів промислових виробництв / [А. П. Ранський, О. В. Полонець, Т. І. Панченко та ін.] // III Всеукраїнський

- з'їзд екологів з міжнародною участю: збірник наукових статей. – Вінниця, 2011. – Том.2. – С. 620–622.
98. Патент Україна 56618 C02F 1/62. Спосіб очищення промислових стічних вод / Ранський А. П., Плаксієнко І. Л., Шрам В. П., Шебітченко Л. Н., Гайдідей О.В. – № 2002086403; заявл. 01.08.2002; опуб. 15.05.2003, Бюл. № 5.
99. Патент Україна 34806 B09B 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Ткачук М. Ф., Побіртченко О. В., Бойко С. Р., Шебітченко Л. Н., Геріна Л. С. – № 99073883; заявл. 08.07.1999; опубл. 15.03.2001, Бюл. № 2.
100. Патент України 65804, МПК (2011.01), B09B 3/00. Спосіб вилучення іонів цинку із промивних вод електрохімічного цинкування та переробки відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів / Ранський А. П., Петрук Р. В., Степанов Д. В., Євсєєва М. В., Гордієнко О. А., Полонець О. В. – Опубл. 12.12.2011, Бюл. № 23.
101. Заматырина В. А. Метод очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов с использованием модифицированного органобентонита: дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук: спец. 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии) / В. А. Заматырина. – Саратов, 2015. – 116 с.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Предметом дослідження були комплексні адсорбційні технології очищення стічних вод окремих промислових виробництв, а саме:

- водно-цукрових розчинів виробництва безалкогольних напоїв Виробничої фірми (ВФ) «Панда» (м. Вінниця), які підлягали очищенню після регенерації сумішевого сорбенту (АВ + К), що складався з активованого вугілля (АВ) марки Деколар А та кізельгуру (К) марок Бекогур 200 та Бекогур 3500 в масовому співвідношенні 4 : 6, постадійно нанесених при їх використанні на опорний картон марки INDURA фільтр-пресу;

- сульфідно-лужних розчинів, які за концентраціями сульфід- та гідросульфід-іонів наближені до стічних вод проміжного ставка, що знаходився на території промзони Кременчуцького НПЗ (ПАТ «Укртатнафта»);

- промивних вод процесу електрохімічного міднення, який здійснювався з використанням кислотних електролітів.

Крім того, адсорбційному очищенню підлягали відпрацьовані індустриальні оливи І-40А та Аріан МГЕ-46 В. Регенеровані індустриальні оливи в подальшому використовували як складову компоненту пластичних мастил спеціального призначення.

Особливістю зазначених технологій сорбційного очищення технічних об'єктів є те, що при цьому використовувався лише один регенований сумішевий сорбент, який складався із активованого вугілля та кізельгуру. Комплексне використання сорбційних технологій стосовно досліджених промислових об'єктів передбачало очищення стічних вод окремих промислових виробництв і отримання кінцевого технічного продукту, а саме високонавантажувального та антифрикційного пластичного мастила спеціального призначення.

## 2.1. Характеристики використаних реагентів

Неорганічні та органічні реагенти, які були використані під час очищення промислових стічних вод, індустріальних олив, а також при визначенні складу та фізико-хімічних властивостей модифікованої поверхні сорбентів (АВ + К) наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Реагенти, використані при водоочищенні промислових об'єктів [1–3]

Назва, кваліфікація	Формула	Вміст основної речовини, %	Номер CAS
Неорганічні реагенти			
Хлоридна кислота «ч»	HCl	35–38	7647-01-0
Натрій гідроксид «хч»	NaOH	≥ 99	1310-73-2
Натрій сульфід нонагідрат «чда»	Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	97,5	27610-45-3
Сірка «хч»	S	99,8	7704-34-9
Купрум(II) сульфат пентагідрат «чда»	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	99,72	7758-98-7
Йод «чда»	I <sub>2</sub>	≥ 99,8	7553-56-2
Натрій тіосульфат пентагідрат «чда»	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	99	10102-17-7
Натрій сульфат «чда»	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,8	7757-82-6
Амоній гідроксид «хч»	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	≥ 21	1336-21-6
Амоній хлорид «чда»	NH <sub>4</sub> Cl	99	12125-02-9
Калій гідроксид «чда»	KOH	≥ 90	1310-58-3
Борна кислота «хч»	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	99,99	10043-35-3
Органічні реагенти			
ЕДТА «чда»	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	99	6381-92-6
Мурексид «чда»	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	99	3051-09-0
Бензен «чда»	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	99,9	71-43-2
Індикатор лужний блакитний 6Б «чда»	C <sub>37</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SNa	> 98	30586-13-1
Крохмаль «чда»	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	≥ 88	9005-25-8
Олеїнова кислота «т»	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	> 94,6	112-80-1
Моноетаноламін «ч»	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO	97,00	141-43-5



## 2.2. Характеристики досліджених промислових об'єктів

*Сумішевий сорбент (АВ + К).* Проведені дослідження з сорбційного очищення стічних вод зазначених вище промислових виробництв ґрунтувались на ефективному використанні регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К). До складу зазначеного вихідного сумішевого сорбенту (АВ + К) входили кізельгур марок Бекогур 3500 і Бекогур 200 та активоване вугілля марки Деколар А. Кізельгур марки Бекогур 3500 – це грубий кізельгур (діатомова земля) фіксованого гранулометричного складу, який забезпечує необхідну швидкість та глибину фільтрації, а Бекогур 200 – це кізельгур дуже мілкового гранулометричного складу з високою ефективністю фільтрування. Хімічний склад кізельгuru марок Бекогур 200 та Бекогур 3500 наведено в табл. 2.2.

Активоване вугілля марки Деколар А – високоактивний сорбент з питомою поверхнею адсорбції 1000–1500 м<sup>2</sup>/г, що широко використовується в харчовій промисловості. При цьому АВ – неоднорідний пористий сорбент, в якому значна частина сорбційного об'єму приходить на мікропори. Сама структура складається із аморфних ділянок і кристалітів, як основних елементів сорбційного поля [4].

Таблиця 2.2

Склад та фізико-хімічні характеристики сорбенту Бекогур

Склад, показники	Марка *	
	Бекогур 200	Бекогур 3500
SiO <sub>2</sub> , %	92,5	90,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	1,2	1,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,4	0,6
MgO, %	0,8	0,5
Na <sub>2</sub> O / K <sub>2</sub> O, %	0,4	0,8
Інші оксиди, %	1,1	3,4
Вологість, % не більше	1,0	1,0
pH	6,0	9,5
Проникність за Дарсі **	0,1	1,25

Примітки: \* виробник E. Begerow GmbH & Co (Німеччина); \*\* протікання через фільтруючий шар товщиною в 1 см при 1 м висоти рідини, яка підлягає фільтруванню, 1 дарс = 1 см<sup>3</sup>/с.

На нашу думку, такий склад регенованих сорбентів різної хімічної природи, що характеризується різною питомою поверхнею адсорбції, має забезпечити необхідну глибину та якість очищення стічних вод окремих промислових виробництв.

*Сульфідно-лужні розчини очищення сирової нафти.* Раніше в роботах [5, 6] реагентним методом досліджено знешкодження сульфідно-лужних розчинів Кременчуцького НПЗ, що спочатку надходили у буферний ставок, а потім – у ставок-випаровувач, який знаходився за межами промислової зони. Промислові стічні води буферного ставка містили значну кількість мінеральних та органічних домішок, зокрема і сульфідно-лужну складову очищення сирової нафти. Стічні води проміжного ставка-накопичувача ПАТ «Укртатнафта» за санітарно-хімічним аналізом мали суттєве забруднення мінеральними (сухий залишок 3610–5919 мг/дм<sup>3</sup>) та органічними (ХСК 150–480 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>; БСК 68–213 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>) сполуками, яке визначалось скидами промислових стічних вод у ставок-накопичувач. При цьому середньорічний показник за сульфід-іонами складав 10,07–21,26 мг/дм<sup>3</sup>, а за загальною сіркою 110,9–212,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Модельні розчини натрію сульфідіду та натрію гідросульфідіду за концентраціями були наближені до розглянутих вище стічних вод Кременчуцького НПЗ (ПАТ «Укртатнафта»). Модельні розчини містили сульфід- та гідросульфід-іони з концентрацією, відповідно, 1,01 та 0,18 моль/дм<sup>3</sup> (9 % S<sub>заг</sub>) та 1,40 та 0,21 моль/дм<sup>3</sup> (12 % S<sub>заг</sub>).

*Промивні води електрохімічного міднення.* Як промивні води процесу електрохімічного міднення були досліджені такі, що відповідали використаним складам кислотних електролітів, що наведені у табл. 2.3.

*Відпрацьовані індустріальні оливи.* Адсорбційній регенерації підлягали відпрацьовані індустріальні оливи І-40 А стендового гідроприводу екскаватора навчальної лабораторії кафедри технологій та автоматизації машинобудування факультету машинобудування та транспорту Вінницького національного технічного університету та відпрацьовані оливи МГЕ-46В редуктора ливарної машини ВМ-650 (ПП «ЄКСІМ», м. Херсон). Фізико-хімічні характеристики

відпрацьованих та регенованих олив подано у підрозділі 4.1. Регеновані оливи використовували як складові компоненти розроблених нами пластичних мастильних композицій.

Таблиця 2.3

Склади кислотних електролітів міднення, умови проведення процесу та екологічна небезпека електроліту [7]

Складові електроліту, режим процесу	Номер і склад електроліту, г/дм <sup>3</sup>							
	1	2*	3	4	5	6	7	8
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	—	180–200	180–200	180–200	190–230	—	200–250	—
Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	200–225	—	—	—	—	—	—	—
Cu(SiF <sub>6</sub> )·6H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	250–300	—	—
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	500–600
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	0,4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	60–80	50–60	60–80	50–60	—	35–70	—
HBF <sub>4</sub>	5–20	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20–35	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	—	—	—	—	—	10–15	—	—
Іони Cl <sup>–</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	—	—	40–70	40–60	40–60	—	30–70	—
ЕКOMET-M2, мг/ дм <sup>3</sup>	—	10–12	—	—	—	—	—	—
ЕКOMET-24, мг/дм <sup>3</sup>	—	8–10	—	—	—	—	—	—
Limeda I-2A, мг/дм <sup>3</sup>	—	—	4–6	—	—	—	—	—
ЦКН-72, мг/дм <sup>3</sup>	—	—	—	4–8	—	—	—	—
ЦКН-73, мг/дм <sup>3</sup>	—	—	—	0,5–2,0	—	—	—	—
RV , мг/дм <sup>3</sup>	—	—	—	—	3-6	—	—	—
БС-1, ЛТІ, мг/дм <sup>3</sup>	—	—	—	—	—	—	3–5	—
pH	1,3–1,7	—	—	—	—	—	—	1–2
Температура, °C	15–30	18–25	18–25	20–35	20–28	15–45	18–30	18–25
Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	2–6	1–2	1–2	1–8	0,1–10,0	5–7	1–7	5–20
Екологічна небезпека електроліту	41,4·10 <sup>6</sup>	50,9·10 <sup>6</sup>	50,9·10 <sup>6</sup>	53,5·10 <sup>6</sup>	58,5·10 <sup>6</sup>	60,8·10 <sup>6</sup>	63,6·10 <sup>6</sup>	158·10 <sup>6</sup>

Примітка: \* – на сталі Ст. 3

## 2.3. Фізико-хімічні дослідження поверхні сорбентів

*Рентгенофазовий аналіз поверхні сорбентів.* Дослідження поверхні сорбентів (AB + K) після їх модифікації сульфід-, купрум(II)-іонами та отримання купрум(II) сульфідів на їх поверхні проводили з використанням дифрактометра Дрон-2 в монохроматизованому Co-K $\alpha$  випромінюванні ( $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$ ). Ідентифікацію сполук (фаз) проводили шляхом порівняння міжплощинних відстаней ( $d$ ,  $\text{\AA}$ ) і відносних інтенсивностей ( $I_{\text{отн}} - I/I_0$ ) експериментальної кривої з даними електронної картотеки PCPDFWIN [11].

*ІЧ-спектроскопічні дослідження.* Модифіковану поверхню сорбентів (AB + K) досліджували з використанням методу дифузного відбиття на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet iN 10FX фірми Thermo Fisher Scientific в інтервалі  $4000\text{--}525 \text{ см}^{-1}$  з максимальною розподільною здатністю  $4 \text{ см}^{-1}$ . Наважку досліджуваної речовини масою  $0,0010 \text{ г}$  поміщали на поверхню приставки SmartiTX–Diamond. Реєстрацію спектрів проводили у режимі повного порушеного внутрішнього відбивання. Розшифровку отриманих спектрів виконували за бібліотеками ІЧ-спектрів з програмного пакета «Omnis Picta 1.5.126».

## 2.4. Методики адсорбційного очищення промислових стічних вод

### 2.4.1. Регенерація відпрацьованого сумішевого сорбенту

Регенерацію відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) після стадії очищення водного цукрового сиропу виробництва безалкогольних напоїв від органічних домішок проводили на лабораторній установці, що включала високошвидкісну магнітну мішалку марки VELP AREC (VELP Scientifica, Італія), плоскодонну колбу та зворотний холодильник Лібіха.

*Загальна методика.* До  $100 \text{ г}$  відпрацьованого сумішевого сорбенту додавали  $400 \text{ см}^3$  дистильованої води та перемішували її на магнітній мішалці при нагріванні до  $50\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$  при  $200 \text{ об/хв}$  протягом  $45\text{--}60 \text{ хв}$ . Далі реакційну масу охолоджували, фільтрували та повторювали цю операцію ще один раз. Після першої стадії регенерації суміш (AB + K) висушували до постійної маси при

105 °С та постадійно кип'ятили в 1 % розчині NaOH протягом 45–60 хв і 4 % розчині HCl протягом 45–60 хв з наступним фільтруванням, промиванням дистильованою водою до нейтрального значення промивної води та висушуванням суміші сорбентів при 105 °С. Ефективність регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту визначали за зміною його сорбційної ємності за йодом [4].

*Визначення сорбційної ємності регенованого сумішевого сорбенту.* Перед початком визначення сорбент висушували у сушильній шафі за температури 100–110 °С протягом 1 год. На технохімічних вагах у конічній колбі об'ємом 200 см<sup>3</sup> зважували 1,0 г сорбенту, доливали 100 см<sup>3</sup> 0,1 М розчину йоду, закривали і збовтували на апараті для струшування 30 хвилин. Потім піпеткою відбирали 10 см<sup>3</sup> освітленого розчину і титрували розчином натрію тіосульфату в присутності індикатора крохмалю, який додавали наприкінці титрування. Аналогічним чином стандартизували вихідний розчину йоду. Адсорбцію йоду  $X$  (мг/г) обчислювали за формулою:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m} \quad (2.1)$$

де  $V_1$  – об'єм 0,05 М розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, який витрачено на титрування 10 см<sup>3</sup> розчину йоду в KI, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – об'єм 0,05 М розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, який витрачено на титрування 10 см<sup>3</sup> розчину йоду в KI після сорбції, см<sup>3</sup>;

0,0127 – маса йоду, що відповідає 1 см<sup>3</sup> 0,05 М розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, г;

100 – об'єм розчину йоду в KI, взятий на визначення сорбційної ємності, см<sup>3</sup>;

$m$  – маса наважки сорбенту, г.

Проводили 2–3 паралельних визначення, розбіжність між якими не перевищувала 5 %.

#### 2.4.2. Адсорбційне очищення технічної оборотної води виробництва безалкогольних напоїв

Очищення водного фільтрату після першої стадії регенерації

відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) від органічних домішок проводили на тій же лабораторній установці, що і регенерацію, використовуючи принцип триступеневої адсорбційної установки з послідовним введенням регенованого сорбенту (AB + K).

*Загальна методика.* До 10 г регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) додавали 200 см<sup>3</sup> водного фільтрату, що підлягав очищенню, та перемішували на магнітній мішалці при 200 об/хв протягом 60 хв. Сорбент відділяли фільтруванням, а отриманий фільтрат обробляли за аналогічною методикою ще двічі.

*Визначення ефективності очищення водного фільтрату від цукру.* Ефективність очищення водного фільтрату від цукру (глюкози) визначали за залишковою кількістю цукру (глюкози) на рефрактометрі ІРФ 454 62 М за величиною показника заломлення досліджених розчинів згідно з [12].

На призму наносили 2–3 краплі досліджуваного розчину і через окуляр рефрактометра проводили вимірювання показника заломлення розчину. Відлік проводили з точністю до четвертого знаку після коми, повторюючи операцію тричі. Після чого визначали середнє значення показника заломлення досліджуваного розчину. Різниця між результатами окремих визначень не перевищувала 3-х одиниць в четвертому знаку.

#### 2.4.3. Вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів із сульфідно-лужних розчинів

Для приготування модельних розчинів з концентрацією сульфід- та гідросульфід-іонів, відповідно, 1,01 та 0,18 моль/дм<sup>3</sup> (9 % S<sub>заг</sub>) та 1,40 та 0,21 моль/дм<sup>3</sup> (12 % S<sub>заг</sub>) використовували Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O.

Знесірчення сульфідно-лужних розчинів проводили з використанням регенованого сумішевого сорбенту та універсальної лабораторної установки, яка складалась із тригорлого реактора, обладнаного механічною мішалкою з електроприводом, крапельною лійкою для додавання модельних розчинів, дворогого форштоса, трубок для введення та відведення інертного газу N<sub>2</sub> та електронагрівального елемента. Друга частина універсальної установки

складається із склянки Дрекселя і високошвидкісної магнітної мішалки VELP AREC (VELP Scientifica, Італія), яка може бути використана, за необхідності, для поглинання сірководню, що виділяється із тригорлого реактора, водним розчином купрум(II) сульфату із заданою концентрацією або розчином натрію гідроксиду (рис. 2.1).

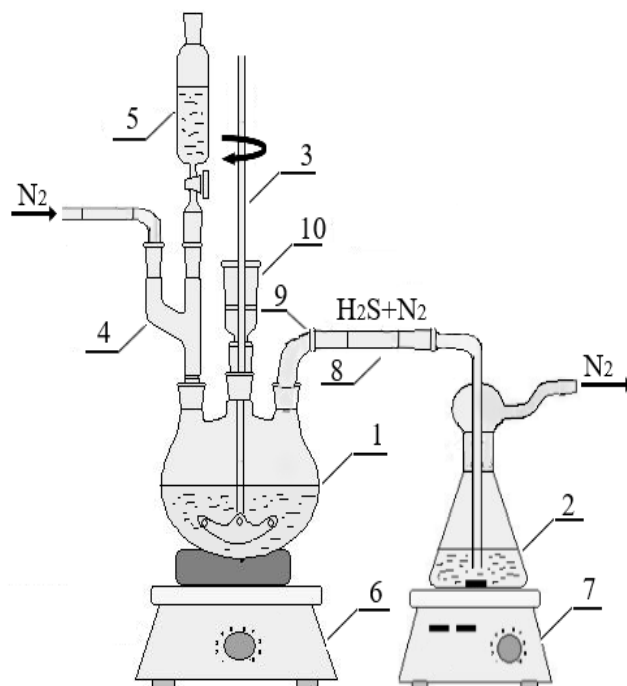


Рис. 2.1. Універсальна лабораторна установка для дослідження адсорбційного очищення промислових стічних вод: 1 – тригорлий реактор; 2 – склянка Дрекселя; 3 – механічна мішалка з електроприводом; 4 – дворогий форштос; 5 – крапельна лійка; 6 – електронагрівальний елемент; 7 – магнітна мішалка; 8 – з'єднувальна трубка; 9 – перехідник; 10 – муфта (гідрозатвор)

*Загальна методика вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів із сульфідно-лужних розчинів.* До 0,5–40 г регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) додавали 100 см<sup>3</sup> модельного розчину сульфід- та гідросульфід-іонів. Одержану суміш інтенсивно перемішували (350 об/хв) впродовж 45–60 хвилин за температури 20–25 °С та залишали її для остаточного закінчення процесу на одну добу за тієї ж температури. Суміш фільтрували під вакуумом і визначали у

фільтраті залишкову концентрацію сульфід- та гідросульфід-іонів методом йодометричного титрування за методикою [8].

Ступінь вилучення  $E$  (%) сульфід- і гідросульфід-іонів обчислювали за формулою:

$$E = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100, \quad (2.2)$$

де  $C_0$  – вихідна концентрація адсорбтиву, моль/дм<sup>3</sup> (мг/дм<sup>3</sup>);

$C_p$  – рівноважна (залишкова) концентрація адсорбтиву після сорбції моль/дм<sup>3</sup> (мг/дм<sup>3</sup>);

Адсорбційну ємність сорбенту  $\Gamma$  (моль/г, мг/г) визначали за формулою:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m \cdot 1000}, \quad (2.3)$$

де  $C_0$  – вихідна концентрація адсорбтиву, моль/дм<sup>3</sup> (мг/дм<sup>3</sup>);

$C_p$  – рівноважна (залишкова) концентрація адсорбтиву після сорбції, моль/дм<sup>3</sup> (мг/дм<sup>3</sup>);

$V$  – об'єм розчину адсорбтиву, см<sup>3</sup>;

$m$  – маса наважки сорбенту, г.

#### 2.4.4. Вилучення іонів купруму(II) із промислових промивних вод електрохімічного міднення

Очищення промивних вод процесу міднення від іонів купруму(II) проводили на лабораторній установці, наведеній на рис. 2.1, із використанням модельних водних розчинів. Розчин з концентрацією іонів  $\text{Cu}^{2+}$  300 мг/дм<sup>3</sup> (рН = 2,0) готували з  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Розчини з концентрацією катіонів купруму(II) 1,5; 5,0; 30,0; 50,0; 150,0 мг/дм<sup>3</sup> отримували розведенням базового розчину дистильованою водою у відповідних пропорціях.

*Загальна методика вилучення іонів купруму(II) із промивних вод електрохімічного міднення.* До 1 г регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) додавали 100 см<sup>3</sup> модельного розчину купрум-іонів. Одержану суміш інтенсивно перемішували (350 об/хв) впродовж 30–45 хвилин за температури 20–25 °C та



залишали її для остаточного закінчення процесу на одну добу за тієї ж температури. Суміш фільтрували під вакуумом і визначали у фільтраті залишкову концентрацію іонів  $\text{Cu}^{2+}$  методом комплексонометричного титрування за методикою, наведеною в [9]. Вміст іонів  $\text{Cu}^{2+}$  встановлювали прямим титруванням з використанням мурексиду як індикатора.

Вивчення кінетики здійснювали на розчині з концентрацією іонів  $\text{Cu}^{2+}$  150 мг/дм<sup>3</sup>. Дослідження проводили для різних доз сорбенту (2 г/100 см<sup>3</sup>; 5 г/100 см<sup>3</sup>; 10 г/100 см<sup>3</sup>; 15 г/100 см<sup>3</sup> та 20 г/100 см<sup>3</sup>). Суміш інтенсивно перемішували та залишали на 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 4,0; 8,0; 24,0 год.

Ступінь вилучення  $E$  (%) іонів купруму(II) обчислювали за формулою (2.2), а адсорбційну ємність сорбенту  $\Gamma$  (мг/г) – за формулою (2.3).

2.4.5. Сумісне вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів із сульфідно-лужних розчинів та іонів купруму(II) із промивних вод електрохімічного міднення

Дослідження проводили на лабораторній установці, наведеній на рис. 2.1. Комплексне очищення стічних вод двох різних виробництв здійснювали постадійним адсорбційним вилученням сульфід- і гідросульфід-іонів із сульфідно-лужних розчинів та іонів купруму(II) із промивних вод електрохімічного міднення. Досліджено два варіанти (метод А та метод Б), що відрізняються послідовністю вилучення іонів, кожен з яких включає дві стадії.

*Метод А.* Перша стадія. *Адсорбційне очищення гальванічних промивних вод міднення від купруму(II) на регенованому сумішевому сорбенті (AB + K).* В реактор поміщали 10 г регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) і через крапельну лійку додавали окремими порціями (~30 см<sup>3</sup>) розчин гальванічних промивних вод міднення. Реакційну масу перемішували швидкісною мішалкою протягом 5–15 хв, після чого відбирали пробу і проводили якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній іонів купруму(II) [16]. Потім додавали чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій. Повне сорбування іонів купруму(II) поверхнею (AB + K) вважали

завершеним за наявності в розчині іонів купруму(II). Осад сорбенту  $[(AB + K) + Cu^{2+}]$  відфільтровували на фільтрі Шотта і висушували.

Друга стадія. *Адсорбційне очищення сульфідно-лужних розчинів від сульфід- і гідросульфід-іонів на модифікованому сумішевому сорбенті (топохімічне отримання купруму(II) сульфідів на сорбційній поверхні  $[(AB + K) + Cu^{2+}]$ ).* В реактор поміщали 10 г модифікованого купрум(II)-іонами сумішевого сорбенту, а потім із крапельної лійки додавали першу порцію ( $30\text{ см}^3$ ) сульфідно-лужного розчину. Реакційну масу перемішували швидкісною мішалкою протягом 5–15 хв, після чого відбирали пробу і проводили якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній сульфід- і гідросульфід-іонів [16]. Потім додавали чергову порцію сульфідно-лужного розчину з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій. Повне зв'язування сульфід- і гідросульфід-іонів із сорбованими на сорбційній підложці  $Cu^{2+}$ -іонами вважали завершеним за наявності в реакційній масі сульфід- і гідросульфід-іонів. Реакційну масу витримували протягом 24 год, відфільтровували, ретельно промивали водою і висушували. Вихід  $CuS$  0,0500 г (98 %). Вихід купрум(II) сульфідів приведено, ґрунтуючись на ступені вилучення купрум(II) іонів на першій стадії у 23,3 %.

Метод Б. Перша стадія. *Адсорбційне очищення сульфідно-лужних розчинів від сульфід- і гідросульфід-іонів на регенованому сумішевому сорбенті  $(AB + K)$ .* До 10 г регенованого сумішевого сорбенту  $(AB + K)$  через крапельну лійку додавали окремими порціями ( $\sim 30\text{ см}^3$ ) сульфідно-лужний розчин. Реакційну масу перемішували швидкісною мішалкою протягом 5–15 хв, після чого відбирали пробу і проводили якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній сульфід- і гідросульфід-іонів [16]. Потім додавали чергову порцію сульфідно-лужного розчину з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій. Повне сорбування сульфід- і гідросульфід-іонів поверхнею  $(AB + K)$  вважали завершеним за наявності в розчині сульфід- і гідросульфід-іонів. Осад сорбенту  $[(AB + K) + S^{2-}, HS^-]$  відфільтровували на фільтрі Шотта і висушували.

Друга стадія. *Адсорбційне очищення гальванічних промивних вод міднення від купруму(II) на модифікованому сумішевому сорбенті (топохімічне отримання*

купрум(II) сульфід у на сорбційній поверхні  $[(AB + K) + S^{2-}, HS^-]$ . В реактор поміщали 10 г модифікованого сульфід- та гідросульфід-іонами сумішевого сорбенту, а потім із крапельної воронки додавали першу порцію (30 см<sup>3</sup>) промивних вод процесу електрохімічного міднення. Реакційну масу перемішували швидкісною мішалкою протягом 5–15 хв, після чого відбирали пробу і проводили якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній не зв'язаних іонів купруму(II) [16]. Потім додавали чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій. Повне зв'язування купрум(II)-іонів промивних гальванічних вод із сорбованими на сорбційній підложці сульфідними іонами вважали завершеним за наявності в реакційній масі іонів купруму(II). При проведенні реакції виділяється незначна кількість сірководню, яку за допомогою інертного газу N<sub>2</sub> віддували в склянку Дрекслея, заповнену гальванічними промивними водами міднення або 0,1 М водним розчином купрум(II) сульфату. Реакційну масу витримували протягом 24 год, відфільтровували, ретельно промивали водою і висушували. Вихід CuS 4,016 г (98 %). Вихід купрум(II) сульфід у приведено, ґрунтуючись на ступені вилучення сульфід-іонів на першій стадії у 95,7 %.

2.4.6. Модифікування поверхні активованого вугілля натрію пентасульфідом та купрум(II)-іонами

*Одержання натрію пентасульфід у  $Na_2S_5 \cdot 5H_2O$ .* В плоскодонну колбу, обладнану термометром та зворотним холодильником Лібіха, поміщали 100,0 г 12 % розчину натрію сульфід у, а потім при перемішуванні реакційної маси магнітною мішалкою поступово додавали 25 г тонкодисперсної елементної сірки та 6 г натрію гідроксиду. Реакційну масу витримували при перемішуванні та температурі 120 °C протягом 45–60 хв. Після чого реакційну масу охолоджували, перші кристали натрію тетрасульфід у, що випали відфільтровували, а фільтрат, який утворився, охолоджували до 5 °C і залишали в темному місці на декілька діб. Кристали червоно-оранжевого кольору, що випали, відфільтровували та висушували у ексікаторі. Вихід 9,30 г (63 %).  $T_{пл} = 250\text{--}255\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

*Модифікування поверхні активованого вугілля натрію пентасульфідом та купрум(II)-іонами.* Перша стадія. До 10 г регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) додавали 100 см<sup>3</sup> 5 % водно-спиртового розчину натрію пентасульфідру. Отриману суміш інтенсивно перемішували на магнітній мішалці ( $n = 350$  об/хв) протягом 45 хв за температури 20–25 °С. Далі суміш з модифікованою поверхнею (МП-1) фільтрували та визначали ступінь вилучення натрію пентасульфідру із вихідного водно-спиртового розчину, який склав 73 %.

Друга стадія. До 10 г модифікованого натрію пентасульфідом сумішевого сорбенту (МП-1) через крапельну воронку додавали 50 см<sup>3</sup> 28 % купрум(II) сульфату. Отриману суміш інтенсивно перемішували на магнітній мішалці ( $n = 350$  об/хв) протягом 45 хв за температури 20–25 °С. Суміш з модифікованою поверхнею (МП-2) фільтрували, ретельно промивали дистильованою водою та сушили в ексикаторі, а потім використовували як складовий компонент нових пластичних мастил (підрозділ 2.7).

## 2.5. Адсорбційне очищення відпрацьованих індустріальних олив

При адсорбційному очищенні (регенерації) відпрацьованих індустріальних олив (BIO) I-40 А та МГЕ-46В використовували регенований сумішевий сорбент (AB + K), а сам процес здійснювали контактним методом, перемішуючи відпрацьовану оливу та сорбент високошвидкісною мішалкою за кімнатної температури з наступним фільтруванням суміші на вакуумній установці [17, 18].

*Загальна методика.* Відпрацьовані індустріальні оливи (I-40 А, МГЕ-46В) попередньо очищали від можливих механічних домішок фільтруванням через складчастий фільтр та від води обробкою безводним Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (доза Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,5г/100 см<sup>3</sup> BIO). До 10 г регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) додавали 100 см<sup>3</sup> відпрацьованої індустріальної оливи, суміш перемішували на високошвидкісній магнітній мішалці ( $n = 1000$  об/хв) протягом 30–40 хв за температури 20–25 °С. Після вакуумного фільтрування визначали фізико-хімічні характеристики регенованої індустріальної оливи. Регеновану оливу

використовували як складовий компонент нових пластичних мастил (підрозділ 2.7).

## 2.6. Методи дослідження фізико-хімічних характеристик індустриальних олив

Фізико-хімічні характеристики регенерованих олив визначали згідно до діючих ТУ, ДСТУ та інших нормативних документів. Отримані результати наведені в підрозділі 4.1.

*Температуру спалаху у відкритому тиглі* визначали за стандартною методикою відповідно до ДСТУ ГОСТ 4333:2018 [19]. Використовували прилад, що складається із внутрішнього і зовнішнього тиглів, термометра та газового пальника. Температуру спалаху встановлювали за двома паралельними випробуваннями. При цьому розбіжність отриманих значень температури спалаху не перебільшувала 4 °С.

*Густина* індустриальних олив визначали пікнометричним методом за стандартною методикою відповідно до ГОСТ 3900 [20]. Різниця між паралельними дослідженнями при цьому не перевищувала 0,0004.

*Вміст води* в індустриальних оливах визначали методом Діна-Старка за стандартною методикою відповідно до ГОСТ 2477 [21].

*Масову частку механічних домішок* в індустриальних оливах визначали за стандартною методикою відповідно до ГОСТ 6370 [22].

*Кінематичну в'язкість* індустриальних олив визначали за стандартною методикою відповідно до ДСТУ ГОСТ 33-2003 [23]. Використовували скляні капілярні віскозиметри типу ВПЖ-1, ВПЖ-2. Проводили не менше 5 вимірювань, різниця в часі витікання між пробами не перевищувала 0,3 %.

*Кислотне число* індустриальних олив визначали за стандартною методикою відповідно до ГОСТ 5985 [24] прямим титруванням розчином лугу із застосуванням індикатору – лужного блакитного 6Б.

*Забрудненість* відпрацьованих індустриальних мастил визначали

фотометричним методом відповідно до ГОСТ 24943 [25]. Оптичну густину ( $\lambda = 470$  нм) вимірювали на фотоколориметрі КФК-3-01. За результат аналізу приймали середнє арифметичне двох паралельних визначень, розходження між якими відрізнялось не більше ніж на 10 % від середнього арифметичного значення.

2.7. Масильні композиції на основі продуктів комплексного очищення промислових стічних вод від сульфід-, гідросульфід- та купрум(II)-іонів, сорбованих на поверхні сумішевого сорбенту

#### 2.7.1. Характеристика вихідних компонентів

*Дисперсійне середовище.* В масильних композиціях як дисперсійне середовище використовували регенеровані індустріальні оливи І-40А та МГЕ-46В, фізико-хімічні властивості яких наведено в підрозділі 4.1 цієї роботи.

*Загущувачі.* Як загущувачі використовували:

- олеїнову кислоту технічну (ДСТУ 4830:2007; номер CAS 112-80-1), блідо-жовту маслянисту рідину з густиною  $0,895 \text{ г/см}^3$ , не розчинну у воді, але розчинну в спиртах;

- модифікований загущувач, що утворюється на регенерованій поверхні (АВ + К) при взаємодії кізельгуру ( $\text{SiO}_2$ ) з моноетаноламіном;

- борорганічну речовину, яка є продуктом взаємодії борної кислоти та моноетаноламіна (МЕА) загального складу: БОР : МЕА = 1 : 2.

*Диспергуючі добавки.* Як добавки при розробці масильних композицій ПМ-2÷ПМ-4, ПМ-11 (табл. 2.4) використовували:

- графіт марки ГС-1 за ГОСТ 17022 із зольністю не більше 0,5 %;
- «псевдографіт» – відпрацьований сумішевий сорбент після комплексного очищення промислових стічних вод від іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  [(АВ + К) +  $\text{CuS}$  + S] (модифікований сумішевий сорбент).

*Функціональні добавки.* Для забезпечення високих протизношувальних та антифрикційних властивостей використовували розчин тіобензаніліду (БТА)



*Загальна методика.* Мазильна композиція ПМ-9. До суміші 30,0 г консталинового мастила 1-13 та 10,0 г індустріальної оливи І-40А додавали 10,0 г борорганічного додатку («Боран»), включали магнітну мішалку та перемішували суміш при 40–45 °С протягом 30 хв. Після цього поступово додавали 40,0 г «псевдографіту» (модифікованого сумішевого сорбенту  $[(AB + K) + CuS + S]$ ). Подальше швидкісне перемішування проводили протягом 30–40 хв, поступово підвищуючи температуру реакційної маси до 70–75 °С. На заключній стадії порціями додавали 10,0 г олеїнової кислоти. Реакційну масу витримували в гідродинамічному режимі до повної її гомогенізації, а потім охолоджували. Отримані нові карбон-сульфурвмісні пластичні мастила (табл. 2.4) використовували для проведення запланованих триботехнічних досліджень.

### 2.7.3. Дослідження триботехнічних властивостей пластичних мастил

Дослідження антифрикційних та навантажувальних властивостей розроблених мазильних композицій проводили на машині тертя типу СМЦ-2, загальний вигляд якої наведено на рис. 2.2.

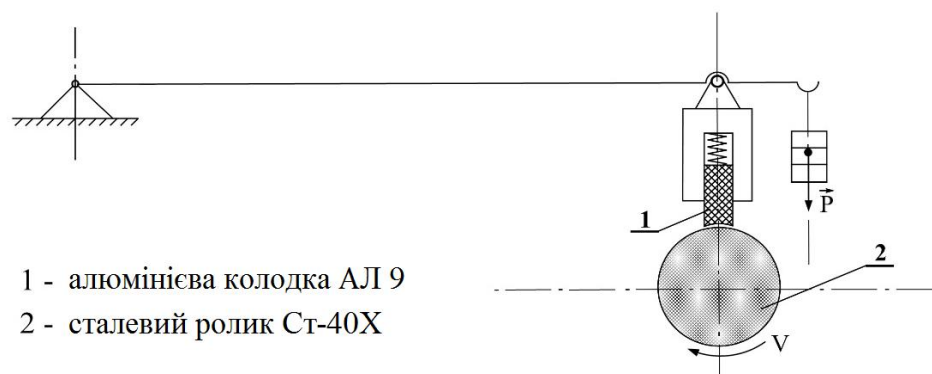


Рис. 2.2. Принципова схема дослідження триботехнічних характеристик пари тертя «сталь Ст-40Х – алюміній АЛ 9» на машині тертя типу СМЦ-2

### 2.8. Методи статистичної обробки експериментальних даних

Статистичну обробку експериментальних даних проводили за загальноприйнятою методикою [27]. Для обробки невеликого числа вимірювань



вибірки ( $n < 20$ ) в хімічному аналізі використовують розподіл Ст'юдента, у якому передбачається більша ймовірність появи великих похибок, а малих – менша у порівнянні з нормальним розподілом. При обробці даних хімічного аналізу обчислювали такі основні характеристики вибірки: середнє (математичне очікування), дисперсію, стандартне відхилення, довірчий інтервал.

Середнє  $\bar{x}$  для вибірки обчислювали за формулою:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.4)$$

де  $x_i$  – одиничний результат серії (варіанта);

$n$  – число варіант.

Потім розраховували дисперсію вибірки  $V$ , яка характеризує розсіювання результатів відносно середнього:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \quad (2.5)$$

та стандартне відхилення  $s$ , яке є квадратним коренем з дисперсії і має розмірність вимірюваної величини:

$$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (2.6)$$

Довірчий інтервал  $\delta$ , в який із заданою ймовірністю потрапляє результат хімічного аналізу, обчислюють за формулою:

$$\delta = \frac{s \cdot t_{p,f}}{\sqrt{n}}, \quad (2.7)$$

$t_{p,f}$  – коефіцієнт Стюдента;

$f$  – число ступенів свободи,  $f = n - 1$ .

Довірчу ймовірність  $P$  приймали рівною 0,95.

Розрахунок результатів здійснювали із застосуванням пакету прикладних програм Statistica 13 (for Windows, «StatSoft», США), Microsoft Excel 2003 (for Windows XP) (Додаток Б).

## 2.9. Висновки до другого розділу

1. Розроблено методику регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) виробництва безалкогольних напоїв ВФ «Панда» (м. Вінниця).
2. Розроблено методику очищення водно-цукрових розчинів від органічних домішок з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K).
3. Розроблено методику очищення сульфідно-лужних водних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K).
4. Розроблено методику загального адсорбційного очищення гальванічних промивних вод електрохімічного міднення від купрум(II)-іонів модифікованою  $S^{2-}$ ,  $HS^{-}$ -іонами поверхнею сумішевого сорбенту (AB + K).
5. Наведено методику регенерації відпрацьованих індустриальних олив з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K).
6. Наведено методики фізико-хімічного дослідження модифікованої матричної поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) з використанням рентгенофазового та ІЧ-спектроскопічного методів аналізу.
7. Розроблено методику отримання мастильних композицій на основі продуктів комплексного очищення промислових стічних вод від сульфід-, гідросульфід- та купрум(II)-іонів, сорбованих на поверхні сумішевого сорбенту.

Основні результати досліджень, що наведені в розділі 2, були опубліковані в роботах [13–15].

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. – Санкт-Петербург: АНО НПО «Мир и семья», 2002. – 1280 с.
2. Свойства органических соединений. Справочник / под ред. Потехина А. А. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
3. Краткий справочник по химии / под ред. Куриленко О. Д. – К.: Наукова думка, 1974. – 992 с.
4. Сорбционные свойства активированного угля, модифицированного микрочастицами серебра, по данным нелинейной газовой хроматографии / Т. А. Котельникова, Б. В. Кузнецов, А. А. Морева, Г. П. Муравьева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, Вып. 2. – С. 295–303.
5. Патент 34806 Україна МПК В09В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Ткачук М. Ф., Побірченко О. В., Бойко С. Р., Шебітченко Л. Н., Герина Л. С. – № 99073883; заявл. 08.07.1999; опубл. 15.03. 2001, Бюл. № 2.
6. Патент 34805 Україна МПК В09В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Шебітченко Л. Н., Побірченко О. В., Бойко С. Р., Сухой М. П. – № 99073882; заявл. 08.07.1999; опубл. 15.03. 2001, Бюл. № 2.
7. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям (ИТС 36–2017). Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов. – М.: Бюро НДТ, 2017. – 228 с.
8. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
9. Шварценбах Герольд. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

10. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3, 4).
11. JCPDS-PDF database – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN. – v.2.02. – 1999.
12. ГОСТ Р 50546–93 (ИСО 5377–81). Сироп из глюкозы. Определение содержания сухого вещества с использованием показателя преломления. Рефрактометрический метод. Введ. 01.01.1994. – М.: Стандартинформ, 2005.
13. Патент 134391 Україна <sup>(51)</sup> МПК C01B 32/30, C01B 32/36, B01J 20/34. Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру від органічних забруднювачів / Ранський А. П., Худоярова О. С., Гордієнко О. А., Крикливий Р. Д., Тітов Т. С.; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201812909; заявл. 26.12.2018; опубл. 10.05.2019. Бюл. № 9. – 3 с.
14. Регенерація суміші сорбентів та оптимізація очищення водно-цукрового сиропу / А. П. Ранський, О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Р. Д. Крикливий // Хімія та технологія води. – 2019. – № 5. – С.537–544.
15. Знесірчення промислових сульфідно-лужних розчинів сумішевыми сорбентами / О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Р. Д. Крикливий // Вісник ВПІ. – 2020. – №1 (148) . – С. 13–22.
16. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1970. – 472 с.
17. Филоненко В. Ю. Регенерация отработанных технических масел с использованием модифицированных природных глинистых сорбентов: автореф.дис.на соиск. уч. степ. канд. тех. наук: спец. 05.17.07 «Химия и технология топлив и специальных продуктов» / В. Ю. Филоненко. – Москва, 2004. – 22 с.
18. Сахибов Н. Б. Физико-химические основы регенерации отработанных промышленных масел природными сорбентами: автореф.дис.на соиск. уч. степ. канд. хим. наук: спец. 00.02.04 «Физическая химия» / Н. Б. Сахибов. – Душанбе, 2012. – 23 с.

19. ДСТУ ГОСТ 4333:2018 (ГОСТ 4333–2014, IDT; ISO 2592:2000, MOD). Нафтопродукти. Методи визначення температур спалаху та займання у відкритому тиглі. Держспоживстандарт України, 2018.
20. ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности (с Изменением N 1, с Поправкой). – М.: Стандартиформ, 2006.
21. ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды (с Изменениями № 1, 2, 3). – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004.
22. ГОСТ 6370-83 Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей. – М.: Стандартиформ, 2008.
23. ДСТУ ГОСТ 33-2003 НАФТОПРОДУКТИ. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості. Держспоживстандарт України, 2003.
24. ГОСТ 5985-79 Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа (с Изменениями № 1, 2, с Поправкой). – М.: Стандартиформ, 2009.
25. ГОСТ 24943-81 Масла моторные. Фотометрический метод оценки загрязненности работавших масел. Издательство стандартов. – 1987.
26. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання : монографія / [А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко та ін.]. – Вінниця: ВНТУ, 2012. – 328 с.
27. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / В. И. Фадеева, Ю. А. Барблат, А. В. Гарман и др.; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш.шк., 2002. – 412 с.

### РОЗДІЛ 3

## КОМПЛЕКСНЕ АДСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ОКРЕМИХ ВИРОБНИЦТВ ХАРЧОВОЇ ТА ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТЕЙ

Рациональне природокористування передбачає збалансоване використання природних ресурсів і, як наслідок, мінімальне забруднення навколишнього середовища. Технологічний ланцюг перетворень: корисні копалини (матерія) – енергія – промислові відходи (екологія), має глибокий внутрішній зв'язок, розуміння якого на сьогодні є загальноприйнятим, однак, на жаль, який ще не став практичною парадигмою суспільства. Адже в зазначеному технологічному ланцюзі перетворень та задекларованому збалансованому природокористуванні повинні обов'язково бути технологічні цикли, в яких поняття «промислові відходи» необхідно замінити на «вторинну промислову сировину». Очевидно, що циклічність перетворення величезної кількості видозміненої людиною матерії в іншу екологічно безпечну або затребувану форму, в силу їх масштабності, повинна відповідати звичайним циклічним природним явищам і процесам. Масштабні штучні зміни природи, що обумовлені виробництвом продукції, у першу чергу, в гірничо-видобувній, вугільній, нафтохімічній, газовій, хімічній, енергетичній, машинобудівній, космічній та військовій галузях промисловості, призводять до глобальних планетарних змін та негативних явищ, які вже сьогодні активно нагадують про себе.

На підставі зазначеного вище, в даній роботі досліджене комплексне перероблення промислових відходів деяких виробництв, зокрема і стічних вод, з метою отримання як очищеної води, так і кінцевої промислової продукції, а саме пластичних мастил спеціального призначення.

Принципова сутність дослідженого нами технологічного підходу перероблення рідких та твердих відходів окремих виробництв, які розглядались як вторинна промислова сировина, полягала в тому, що при цьому використовувались лише сорбційні процеси, які за своїм змістом відповідають очищенню води в природних умовах, а також те, що логістика досліджень

повністю відповідала отриманню пластичних мастил спеціального призначення.

Нами в низці робіт досліджено регенерацію сумішевого сорбенту виробництва безалкогольних напоїв, що складався із активованого вугілля (AB) і кізельгуру (K) [1, 2]; вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів із промислових вод [3–6]; іонів купруму(II) із промивних вод гальванічних виробництв [7] та регенерацію відпрацьованих індустріальних олив [8]. Вище зазначені дослідження об'єднує те, що вони були виконані із використанням одного сорбенту: регенованого сумішевого сорбенту (AB + K), на матричній поверхні якого проходили топохімічні реакції іонів ( $S^{2-}$ ,  $HS^{-}$ ,  $Cu^{2+}$ ), що підлягали вилученню із водних розчинів.

Необхідно зазначити, що в низці робіт досліджено комбіноване реагенте вилучення забруднювачів з відходів різних промислових виробництв [9–11]. Як правило, це катіоновмісні відходи гальванічних виробництв та інші хімічні складові, при гідрохімічній взаємодії яких утворюються малорозчинні солі металів.

На рис. 3.1 наведена логістика дослідження промислових об'єктів як вторинної промислової сировини, що включає очищення стічних вод, зокрема топохімічного вилучення  $Cu^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^{-}$ -іонів на основі принципів «зеленої хімії» (US Department of Energy, DOE), дослідження циклічних процесів (цикли I–III) та можливого використання очищеної води в оборотних технологічних циклах окремих виробництв, а також отримання пластичних мастил як кінцевої продукції комплексного процесу.

Комплексний підхід до очищення адсорбційним методом стічних вод окремих виробництв та утилізації вилучених речовин і відпрацьованого сорбенту реалізується у таких циклах:

- очищення водних розчинів та використання очищеної води в технологічному циклі виробництва безалкогольних напоїв (цикл I);
- очищення промивних вод гальванічних виробництв та використання очищеної води в технологічних циклах (цикл II);
- очищення (повне або часткове) сульфідно-лужних розчинів хімічних

(нафтохімічних) виробництв від  $S^{2-}$ ,  $HS^{-}$ -іонів та отримання нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил (комбінований цикл ІІІ).

При цьому загальною ланкою, що об'єднує зазначені технологічні цикли, є ефективне використання регенованого сумішевого сорбенту.

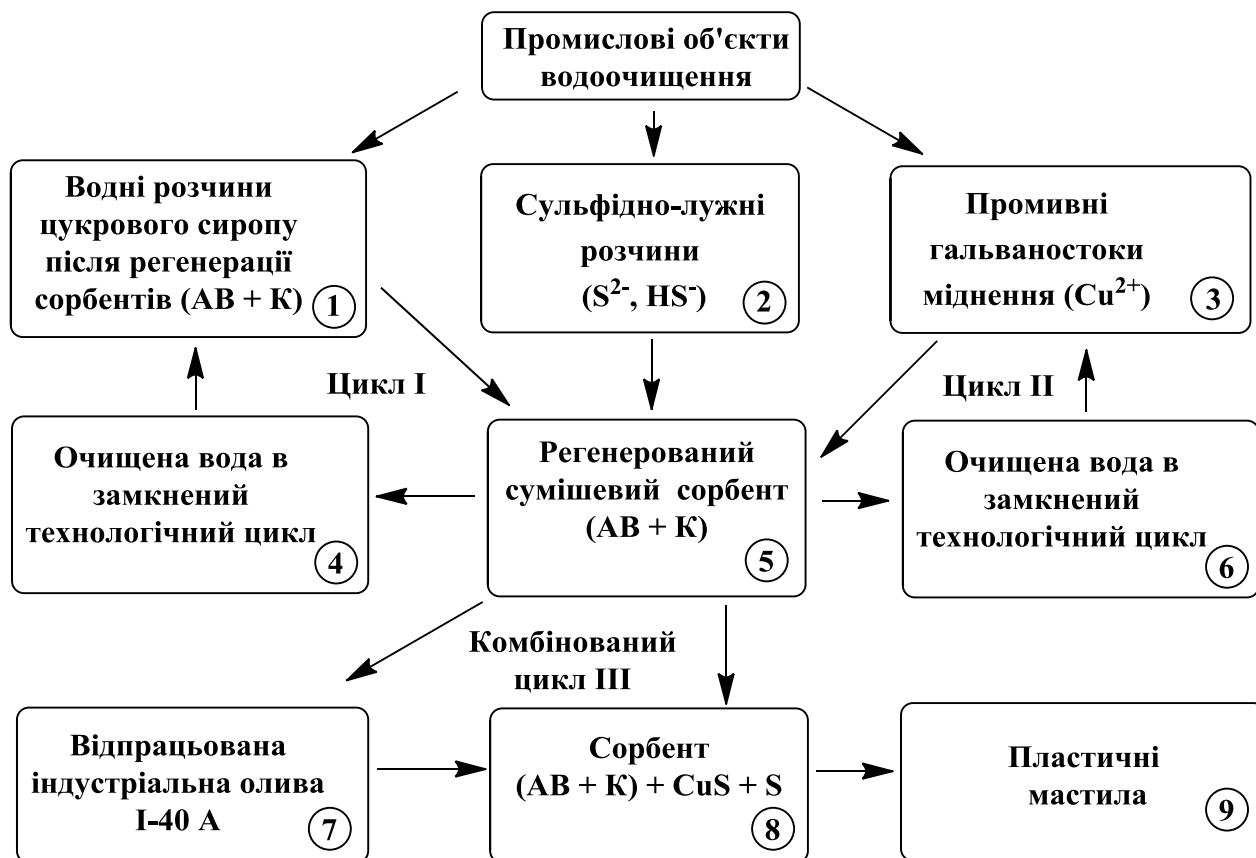


Рис. 3.1. Логістика дослідження промислових об'єктів при комплексному водоочищенні від забруднювачів та отримання пластичних мастил спеціального призначення

Таким чином, запропонована схема перероблення відходів (вторинної промислової сировини) окрім традиційного сорбційного очищення стічної води та можливого повторного її використання в замкнених виробничих циклах, очищення індустриальних олив, включає також виготовлення нового технічного продукту: карбон-сульфурвмісного пластичного мастила спеціального призначення.

Особливості очищення досліджених промислових об'єктів сорбційним методом детально викладені в підрозділах 3.1–3.4.



### 3.1. Регенерація відпрацьованого сумішевого сорбенту при виробництві безалкогольних напоїв

Методика регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) після стадії очищення водного цукрового сиропу виробництва безалкогольних напоїв, наведена в підрозділі 2.4.1. Особливістю є те, що сам процес проводили в гідродинамічному режимі з використанням високошвидкісної магнітної мішалки марки VELP AREC (VELP Scientifica, Італія). Така інтенсифікація процесу, вочевидь, забезпечила не лише високу ефективність регенерації, а і раціональні його параметри:

- масове співвідношення (AB + K) : H<sub>2</sub>O = 1 : 4;
- час проведення регенерації 45–60 хв;
- температура процесу 50–60 °C.

Ефективність регенерації відпрацьованого сорбенту (AB + K) визначали за зміною його сорбційної ємності за йодом у порівнянні з сорбційною ємністю суміші активованого вугілля та кізельгуру до її використання в технологічному процесі (вихідним сумішевим сорбентом). Отримані результати (табл. 3.1) вказують на те, що регенерація сумішевих сорбентів (зразки № 1–4) обробкою лише розчином NaOH дозволяє збільшити їх сорбційну ємність у порівнянні з нерегенованим (відпрацьованим) сумішевим сорбентом (зразок № 10) на 29–42 %. Регенерація сумішевих сорбентів (зразки № 5–8) обробкою тільки розчином HCl менш ефективна і сорбційна ємність при цьому збільшується лише на 23,8–29,0 %. Найкращого результату було досягнуто у двох випадках: при використанні 1,25 % розчину лугу (зразок № 4) та при сумісній обробці сумішевого сорбенту розчинами NaOH та HCl (зразок № 9). При цьому сорбційна ємність регенованого сумішевого сорбенту збільшилась на 42 % та досягала значення ємності суміші сорбентів (AB + K), яку вони мали до їх технологічного використання при очищенні цукрового сиропу.

Таблиця 3.1

## Сорбційна ємність сумішевих сорбентів

Номер зразку	Сумішевий сорбент АВ + К	Умови регенерації										Сорбційна ємність за йодом, (відносні %)*
		Обробка розчином NaOH, %					Обробка розчином HCl, %					
		0,0	0,25	0,5	1,0	1,25	0,0	0,25	1,0	2,0	4,0	
1	регенерований		+				+					87,0
2	регенерований			+			+					90,3
3	регенерований				+		+					96,7
4	регенерований					+	+					100,0
5	регенерований	+						+				81,8
6	регенерований	+							+			83,8
7	регенерований	+								+		84,0
8	регенерований	+									+	87,0
9	регенерований				+						+	100,0
10	відпрацьований	+					+					58,0
11	вихідний	+					+					100,0

Примітки: \* За 100 % приймали сорбційну ємність суміші активованого вугілля та кізельгуру до її використання в технологічному процесі (вихідний сумішевий сорбент).

Безумовно, така суттєва різниця ефективності регенерації сумішевого сорбенту (АВ + К) пояснюється наявністю сорбованих речовин різної хімічної природи: золи, меланоїдинів та продуктів їх хімічних перетворень [12]. Загальноприйнятним є положення, що при регенерації активованого вугілля зола вилучається обробкою 1–4 % розчином хлоридної кислоти, однак отримані нами дані (рис. 3.2, табл. 3.1) вказують на те, що втрата сорбційної активності суміші (АВ + К) залежить не від наявності золи, а визначається сорбованими меланоїдинами та продуктами їх перетворень. Підтвердженням цього факту є дані, одержані А. М. Кузіним та А. Р. Гусевою про те, що меланоїдини практично не гідролізуються при дії навіть сильних мінеральних кислот [13]. Між тим, нами встановлено, що обробка відпрацьованого сумішевого сорбенту (АВ + К) розчином NaOH приводить до повного відновлення сорбційної ємності сорбенту

(AB + K) (рис. 3.2). Очевидно, що органічні домішки (барвники), що сорбовані на поверхні (AB + K), при хімічній взаємодії з розчином NaOH утворюють розчинні у воді солі, які активно десорбуються з твердої поверхні [14], і, як наслідок, її сорбційна ємність підвищується.

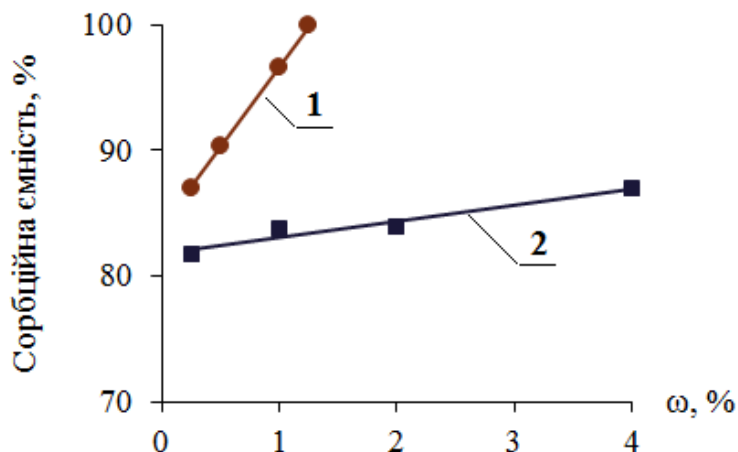


Рис. 3.2. Залежність сорбційної ємності регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) від концентрації використаних розчинів: 1 – NaOH; 2 – HCl

Таким чином, відновлення сорбційної ємності сумішевого сорбенту (AB + K) після регенерації відбувається, в першу чергу, внаслідок перебігу кислотно-основних реакцій та відмивання водою продуктів їх взаємодії. Цей висновок підтверджується дослідженням поверхні зразків сумішевого сорбенту (AB + K): вихідного, промитого водою та регенованого, що наведені на рентгенівській дифрактограмі (рис. 3.3).

Дані рентгенофазового аналізу (рис. 3.3) підтверджують аморфний стан активованого вугілля та наявність у лівій частині дифрактограм кізельгуру основного піка кристаболіту  $\text{SiO}_2$ , що розміщується при  $26^\circ$  та добре характеризує вихідний (дифрактограма 1) та регенований сумішевий сорбент (дифрактограма 3). Однак, на дифрактограмі 2 нерегенованого сумішевого сорбенту цей пік зсувається до більш низьких значень дифракційних кутів: від  $26^\circ$  до  $23^\circ$ . Таким чином, положення цього основного піка кристаболіту  $\text{SiO}_2$  в розглянутих дифрактограмах можна вважати надійним маркером, що дозволяє контролювати ефективність регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K).

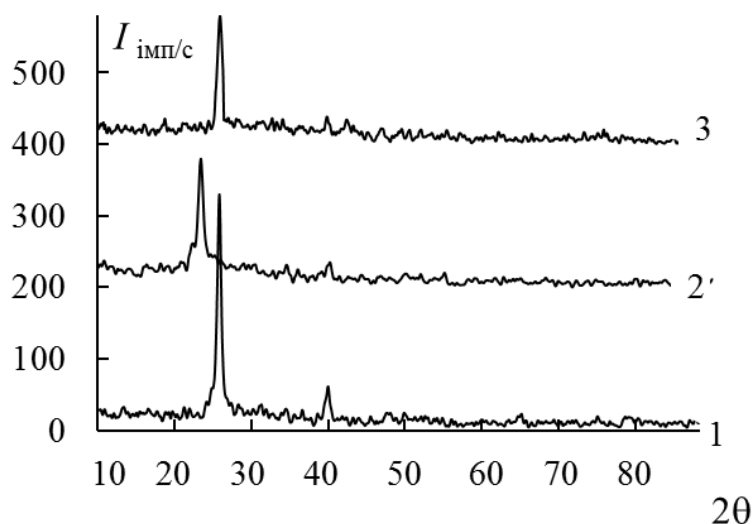


Рис. 3.3. Рентгенівські дифрактограми: 1 – вихідний зразок (АВ + К); 2 – зразок (АВ + К), промитий водою; 3 – регенований зразок (АВ + К).

Дифрактограми 2, 3 зміщені по осі Y на 100 імп/с

Технологічні аспекти дослідження полягали:

- у виявленні можливостей використання регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К) для сорбційного очищення забрудненої органічними домішками води, що утворюється після першої стадії регенерації сумішевого сорбенту (АВ + К);

- у розробці принципової технологічної схеми ділянки регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту та очищення промислової води від органічних домішок.

Дослідження проводили на лабораторній установці, використовуючи принцип багатоступеневої адсорбційної установки з послідовним введенням регенованого сорбенту [15]. Одержані при цьому дані щодо залишкового вмісту цукру, який визначали рефрактометричним методом, наведені у табл. 3.2. Зменшення вмісту цукру, як основного забруднювача технічної води, з використанням триступеневої адсорбційної установки складає 2,9 раз за один цикл, що вказує на ефективність розробленої технології. Принципова технологічна схема ділянки регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту і очищення промислової води виробництва безалкогольних напоїв від органічних

домішок, а також їх детальний опис наведено у п'ятому розділі роботи.

Таблиця 3.2

Характеристики ступеневого адсорбційного очищення забрудненої органічними домішками води, що утворюється після першої стадії регенерації суміші сорбентів

Досліджений розчин	Показник заломлення	Вміст цукру, %
Розчин після промивання водою відпрацьованого сумішевого сорбенту (АВ + К)	1,3350	0,060
Розчин після першого ступеня адсорбційного очищення	1,3347	0,050
Розчин після другого ступеня адсорбційного очищення	1,3342	0,038
Розчин після третього ступеня адсорбційного очищення	1,3337	0,021

Таким чином, проведені дослідження з регенерації сумішевого сорбенту (АВ + К) та повторного його використання для очищення технічної води виробництва безалкогольних напоїв вказують на можливість комплексного вирішення технологічних, екологічних та ресурсних питань в рамках одного промислового виробництва.

### 3.2. Локальне очищення сульфідно-лужних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів

Раніше в низці робіт досліджено сорбційне вилучення сульфурвмісних сполук ( $\text{NaHS}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{RSSR}$ ) з водних промислових розчинів або товарних вуглеводнів (дизельних палив) з використанням різних модифікацій активованого вугілля: АГ-3, БАУ-А, ОУ-А, ДУ [16], природних сорбентів – цеолітів, бентонітових глин, глинозему, кремнезему [17], полімерних органопоглиначів [18] або сумішевих сорбентів. Однак, незважаючи на велику різноманітність досліджених сорбційних матеріалів, проблема очищення промислових забруднень від сульфурвмісних сполук остаточно не вирішена і, в

свою чергу, залежить як від хімічної структури поверхні сорбенту, так і від об'єктів очищення, рН середовища та низки інших факторів [19].

У зв'язку з зазначеним вище, нами досліджено локальне сорбційне очищення сульфідно-лужних стічних вод підприємств хімічної (нафтохімічної) промисловості від сульфід- та гідросульфід-іонів з використанням модельних водних розчинів, які за концентрацією загального сульфуру були наближені до стічних вод Кременчуцького НПЗ (ПАТ «Укртатнафта»), та регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К). Умови очищення водних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів методом адсорбції на сумішевому сорбенті (АВ + К) подано в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Умови очищення водних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів методом адсорбції на сумішевому сорбенті (АВ + К)

Номер зразку	Маса сорбенту (АВ + К), г	Умови проведення адсорбції			
		Час перемішування, хв	Температура, °С	Швидкість перемішування, об/хв	рН
1	0,5	45–60	20–25	200–350	13,21
2	1	45–60	20–25	200–350	13,20
3	5	45–60	20–25	200–350	13,19
4	10	45–60	20–25	200–350	13,18
5	15	45–60	20–25	200–350	13,12
6	20	45–60	20–25	200–350	12,90
7	25	45–60	20–25	200–350	12,82
8	30	45–60	20–25	200–350	12,72
9	35	45–60	20–25	200–350	12,61
10	40	45–60	20–25	200–350	12,52
11	0,5	45–60	20–25	200–350	13,22
12	1	45–60	20–25	200–350	13,20
13	5	45–60	20–25	200–350	13,16
14	10	45–60	20–25	200–350	12,98
15	15	45–60	20–25	200–350	12,93
16	20	45–60	20–25	200–350	12,83
17	25	45–60	20–25	200–350	12,69
18	30	45–60	20–25	200–350	12,64

Отримані результати зі знесірчення водних розчинів подано в табл. 3.4. Аналіз даних, наведених в табл. 3.4, підтверджує ефективне використання дослідженого сумішевого сорбенту (AB + K). Так, ступінь вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів регенованим сумішевим сорбентом (AB + K) з водного розчину (зразок 10, табл. 3.4) становить 96,6 %, а з водного розчину (зразок 18, табл. 3.4) – 95,7 %, що вказує на високу ефективність процесу та на можливість його практичного використання.

Таблиця 3.4

Результати очищення сульфід- та гідросульфідвмісних водних розчинів  
адсорбцією на сумішевому сорбенті (AB + K)

Номер зразку	Вихідна концентрація в розчині до знесірчення			Після знесірчення			
	$[S^{2-}]_0$ моль/дм <sup>3</sup>	$[HS^-]_0$ моль/дм <sup>3</sup>	$[S_{заг}]_0$ моль/дм <sup>3</sup>	залишкова концентрація в розчині, моль/дм <sup>3</sup>		$[S_{заг}]_0 - [S_{заг}]_3$ , моль/дм <sup>3</sup>	ступінь вилучення $E$ , %
				$[S^{2-}]_3$	$[HS^-]_3$		
1	1,01	0,18	1,19	0,76	0,16	0,27	22,7
2	1,01	0,18	1,19	0,75	0,16	0,28	23,5
3	1,01	0,18	1,19	0,71	0,15	0,33	27,7
4	1,01	0,18	1,19	0,69	0,15	0,35	29,4
5	1,01	0,18	1,19	0,52	0,13	0,54	45,4
6	1,01	0,18	1,19	0,14	0,08	0,97	81,5
7	1,01	0,18	1,19	0,13	0,03	1,03	86,6
8	1,01	0,18	1,19	0,08	0,02	1,09	91,6
9	1,01	0,18	1,19	0,04	0,02	1,13	95,0
10	1,01	0,18	1,19	0,03	0,01	1,15	96,6
11	1,40	0,21	1,61	0,82	0,17	0,62	38,5
12	1,40	0,21	1,61	0,79	0,16	0,66	41,0
13	1,40	0,21	1,61	0,53	0,14	0,94	58,4
14	1,40	0,21	1,61	0,24	0,10	1,27	78,9
15	1,40	0,21	1,61	0,17	0,09	1,35	83,9
16	1,40	0,21	1,61	0,12	0,05	1,44	89,1
17	1,40	0,21	1,61	0,06	0,03	1,52	94,4
18	1,40	0,21	1,61	0,05	0,02	1,54	95,7

Кінетика процесу очищення модельних розчинів від сульфід- та гідросульфід-іонів досліджувалась в умовах, що наведені в табл. 3.3. Для визначення залишкової концентрації  $[S_{\text{заг}}]_3$  проби розчину відбирали через певні проміжки часу.

Графічна залежність ступеня вилучення  $E, \%$  сульфурвмісних сполук з модельних розчинів різної концентрації (9 та 12 % мас.) від часу адсорбції при фіксованій масі сумішевого сорбенту наведена на рис. 3.4. Отримана графічна залежність має однаковий характер, але різну ефективність для розчинів різної концентрації сульфурвмісних сполук.

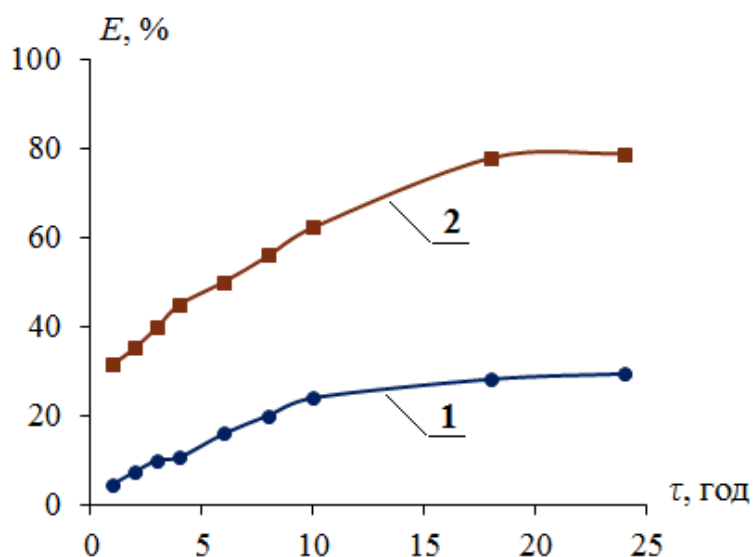


Рис. 3.4. Залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів від часу адсорбції за їх вихідної концентрації  $S_{\text{заг}}, \%$  мас: 1 – 9; 2 – 12

Умови проведення процесу: маса сорбенту 10 г; температура 25 °С

Так, для першого розчину (9 % мас.) зміна ступеню вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів (до 25 %) в основному відбувається за перші 11,5 год, тоді як за наступні 12,5 год вона складає лише 4,4 %. Тобто, на графіку 1 (рис. 3.4) кут нахилу кривої першої ділянки адсорбції значно більший, ніж другої похилої ділянки. Очевидно, що такий характер зміни ступеня вилучення в часі можна пояснити явищами адсорбції/ десорбції сульфід- і гідросульфід-іонів, які проходять лише на поверхні сумішевого сорбенту (AB + K).



Для другого розчину (12 % мас.) також спостерігали основну зміну ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів у перші 14,0 год процесу адсорбції. За наступні 10,0 год ступінь вилучення збільшився лише на 4,9 %. Однак, не зважаючи на подібний характер зміни ступенів вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів для 9 % та 12 % мас. розчинів, чисельна різниця між ними складає майже 50 %. На наш погляд, у випадку більш концентрованого розчину окрім адсорбції на поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) має місце адсорбція, що пов'язана із внутрішньодифузійними процесами.

На рис. 3.5 наведена отримана нами графічна залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів із водних модельних розчинів від маси використаного сумішевого сорбенту (AB + K). При цьому, за кількості сорбенту до 20 г/ 100 см<sup>3</sup> розчину, крива 1 (концентрація 9 %) та крива 2 (концентрація 12 %) дещо відрізняються, а далі плавно виходять на максимальні значення ступеню вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів.

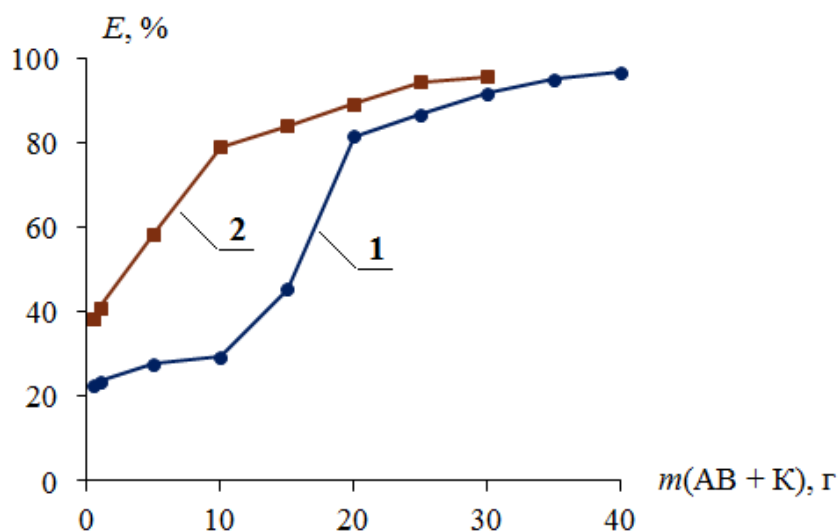


Рис. 3.5. Залежність ступеня вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів від маси сорбенту (AB + K) за їх вихідної концентрації  $S_{\text{заг}}$ , % мас: 1 – 9; 2 – 12

Умови проведення процесу: час адсорбції 24 год; температура 25 °C

Отримані ізотерми адсорбції для 9 % та 12 % розчинів Na<sub>2</sub>S на сумішевому сорбенті наведені на рис. 3.6. Наведені на рис. 3.6 дані дозволяють констатувати, що величина адсорбції на дослідженому сумішевому сорбенті (AB + K) суттєво залежить від вихідної концентрації натрію сульфід у розчині. Так, ізотерми

адсорбції мають однакову тенденцію до збільшення величини адсорбції лише на першій стадії до рівноважної концентрації сульфід-іонів  $0,22 \text{ моль/дм}^3$ . На другій стадії для 9 % розчину величина адсорбції до рівноважної концентрації сульфід-іонів  $0,84 \text{ моль/дм}^3$  практично не змінюється і різко зростає в 11 разів при збільшенні рівноважної концентрації сульфід-іонів лише в 1,1 рази (третя стадія).

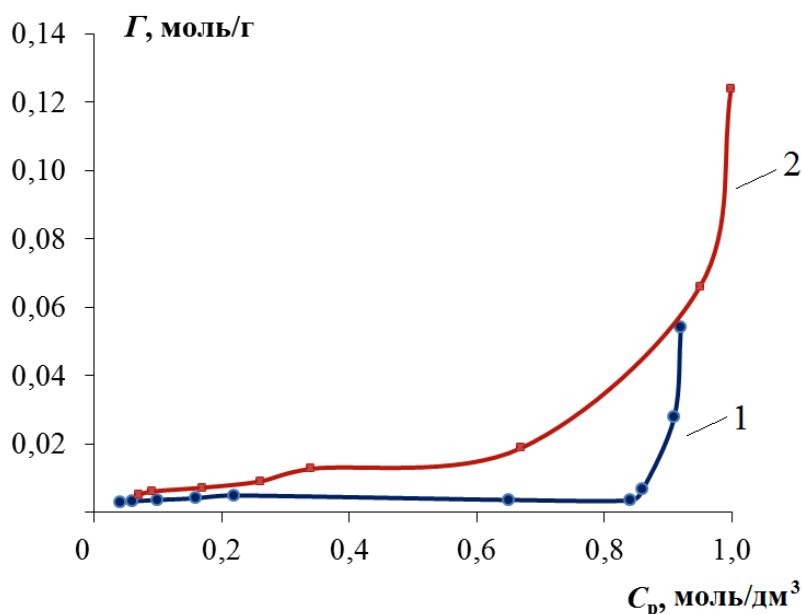


Рис. 3.6. Ізотерми адсорбції сульфід-іонів на сумішевому сорбенті (AB + K)

Умови проведення процесу: температура  $25^\circ\text{C}$ , вихідна концентрація

$S_{\text{заг}}, \% \text{ мас}$ : 1 –9; 2 –12 % мас.

Очевидно, процес, що відбувається на другій стадії, можна пояснити однаковою швидкістю зовнішньої адсорбції та десорбції сульфід-іонів лише на поверхні сорбентів (AB + K), в той час як різке збільшення адсорбції на третій стадії, безумовно, пов'язане із внутрішньодифузійними процесами. Ізотерма адсорбції для 12 % розчину також має другу стадію, яка характеризується плавним, майже прямолінійним збільшенням адсорбції до рівноважної концентрації сульфід-іонів  $0,4 \text{ моль/дм}^3$ . Третя стадія адсорбції 12 % розчину графічно виражена вгнутою ділянкою ізотерми, яка відповідає внутрішньодифузійним процесам взаємодії  $[\text{S}^{2-}] \rightleftharpoons \text{AB} + \text{K}$ , що характерно для процесу адсорбції з використанням грубої (Бекогур 200) та тонкої (Бекогур 3500) марок кізельгуру та мікропористих марок активованого вугілля.

Встановлення залежностей ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів від їх концентрації в модельних розчинах, маси сорбенту та часу адсорбції супроводжувалось також дослідженням і поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) (рис. 3.7).

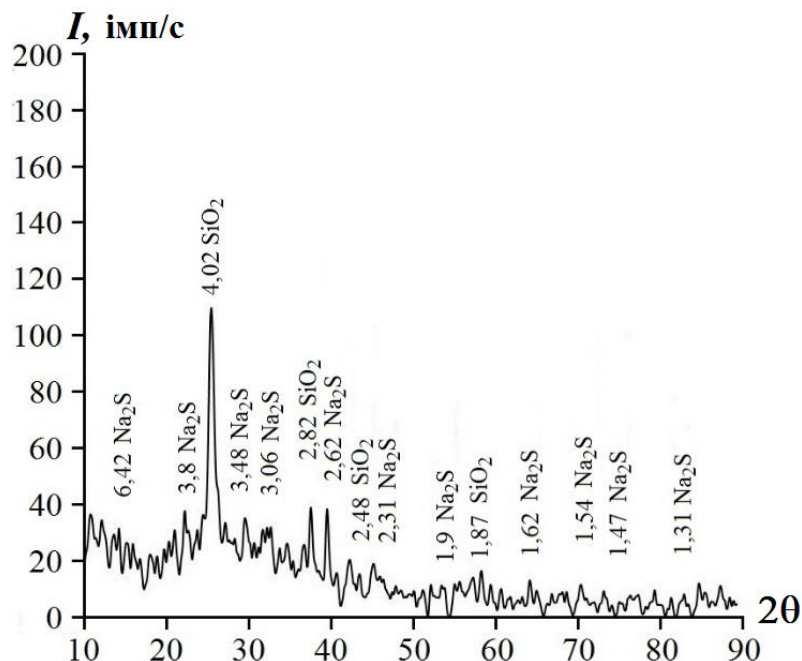


Рис. 3.7. Рентгенівська дифрактограма сполуки  $\text{Na}_2\text{S}$  на поверхні сумішевого сорбенту (AB + K)

Наведені дані рентгенофазового аналізу (рис. 3.7) підтверджують аморфний склад активованого вугілля та наявність у лівій частині дифрактограми основного кристобаліта  $\text{SiO}_2$ , 4,02 [15], а також цілої низки піків різних модифікацій (кубічної, орторомбічної)  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Отримані результати знесірчення досліджених модельних розчинів вказують на перспективність і технологічність використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K), що забезпечувалась високою турбулентністю режиму перемішування реакційної маси (200–350 об/хв) за температури 20–25 °C.

Таким чином, проведені дослідження вказують на високу ефективність адсорбційного вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів із водних розчинів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K). Принципова технологічна схема триступеневого адсорбційного очищення стічних вод від сульфурвмісних сполук та детальний її опис наведено в п'ятому розділі роботи.

### 3.3. Адсорбційне очищення промивних вод електрохімічного міднення від купрум(II)-іонів

Адсорбенти різної природи (вуглецеві, природні мінеральні) знайшли застосування для вилучення катіонів важких металів зі стічних вод [20–22]. Для оцінки можливості використання з цією метою регенерованого сумішевого сорбенту (AB + K) нами досліджено очищення гальванічних промивних вод процесу міднення від катіонів купруму(II). Процес електрохімічного міднення здійснювався з використанням кислотних електролітів, склади яких наведено в табл. 2.3. Промивні води містять у своєму складі аніони відповідних кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), які забезпечують кислотність середовища ( $\text{pH} = 1,5\text{--}2,5$ ), а також визначають їх екологічну небезпеку у такій послідовності:  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{SiF}_6^{2-} > \text{BF}_4^-$ .

Результати досліджень з використанням модельних водних розчинів наведено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Адсорбція купрум(II)-іонів на сумішевому сорбенті (AB + K)

Концентрація $\text{Cu}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>		Ступінь вилучення $E$ , %	Адсорбційна ємність $G$ , мг/г
Початкова $C_0$	Рівноважна $C_p$		
1,5	1,44	4,2	0,006
10	9,43	5,7	0,057
30	26,88	10,4	0,312
50	44,20	11,6	0,580
150	115,05	23,3	3,495
300	206,10	31,3	9,390

Умови проведення процесу:  $V_{\text{Cu}^{2+}} = 100 \text{ см}^3$ ,  $m(\text{AB} + \text{K}) = 1 \text{ г}$ ,  $\tau = 24 \text{ год}$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Отримана ізотерма адсорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на сумішевому сорбенті (AB + K), що наведена на рис. 3.8, відноситься до III-го типу за класифікацією С. Брунауера, з характерним вигином, який зумовлений більш слабкою взаємодією адсорбат-адсорбент порівняно із взаємодією адсорбат-адсорбат [23].

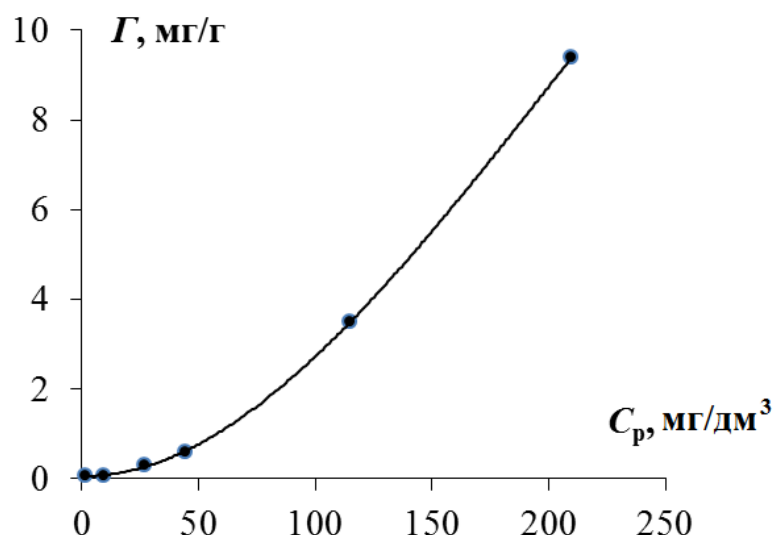


Рис. 3.8. Ізотерма адсорбції іонів купруму(II) на сумішковому сорбенті (AB + K)

За результатами кінетичних досліджень (табл. 3.6, рис. 3.9) встановлено час, за який досягається рівновага в системі «сумішковий адсорбент – іони купруму».

Таблиця 3.6

Кінетика адсорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на регенованому сумішковому сорбенті  
(AB + K),  $C_0 = 150 \text{ мг/дм}^3$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2$

Час, год	0,5	1	1,5	2	4	8	24
Співвідношення $m(\text{AB} + \text{K}), \text{г} : V_{\text{Cu}^{2+}}, \text{см}^3 = 2 : 100$							
$C_p, \text{мг/дм}^3$	80	64	55	50	48	48	48
$E, \%$	46,6	57,3	63,3	66,7	68,0	68,0	68,0
$\Gamma, \text{мг/г}$	3,5	4,3	4,8	5,0	5,1	5,1	5,1
Співвідношення $m(\text{AB} + \text{K}), \text{г} : V_{\text{Cu}^{2+}}, \text{см}^3 = 5 : 100$							
$C_p, \text{мг/дм}^3$	72	60	55	50	44	44	44
$E, \%$	52,0	60,0	63,3	66,7	70,7	70,7	70,7
$\Gamma, \text{мг/г}$	1,56	1,80	1,90	2,00	2,12	2,12	2,12
Співвідношення $m(\text{AB} + \text{K}), \text{г} : V_{\text{Cu}^{2+}}, \text{см}^3 = 10 : 100$							
$C_p, \text{мг/дм}^3$	62	56	44	40	36	36	36
$E, \%$	58,6	62,7	70,7	73,3	76,0	76,0	76,0
$\Gamma, \text{мг/г}$	0,88	0,94	1,06	1,10	1,14	1,14	1,14
Співвідношення $m(\text{AB} + \text{K}), \text{г} : V_{\text{Cu}^{2+}}, \text{см}^3 = 15 : 100$							
$C_p, \text{мг/дм}^3$	56	40	36	34	32	32	32
$E, \%$	62,6	73,3	76,0	77,3	78,7	78,7	78,7
$\Gamma, \text{мг/г}$	0,63	0,73	0,76	0,77	0,79	0,79	0,79

Продовж. табл. 3.6

Час, год	0,5	1	1,5	2	4	8	24
Співвідношення $m(AB + K), \text{г} : V_{\text{Cu}^{2+}}, \text{см}^3 = 20 : 100$							
$C_p, \text{мг/дм}^3$	42	40	32	28	22	22	22
$E, \%$	72,0	73,3	78,7	81,3	85,3	85,3	85,3
$\Gamma, \text{мг/г}$	0,54	0,55	0,59	0,61	0,64	0,64	0,64

Концентрація іонів  $\text{Cu}^{2+}$  для всіх досліджених співвідношень «сумішевий сорбент : очищувана вода» зменшується протягом перших 3 год адсорбції, стабілізується на позначці 4 год і далі не змінюється (рис. 3.9 а).

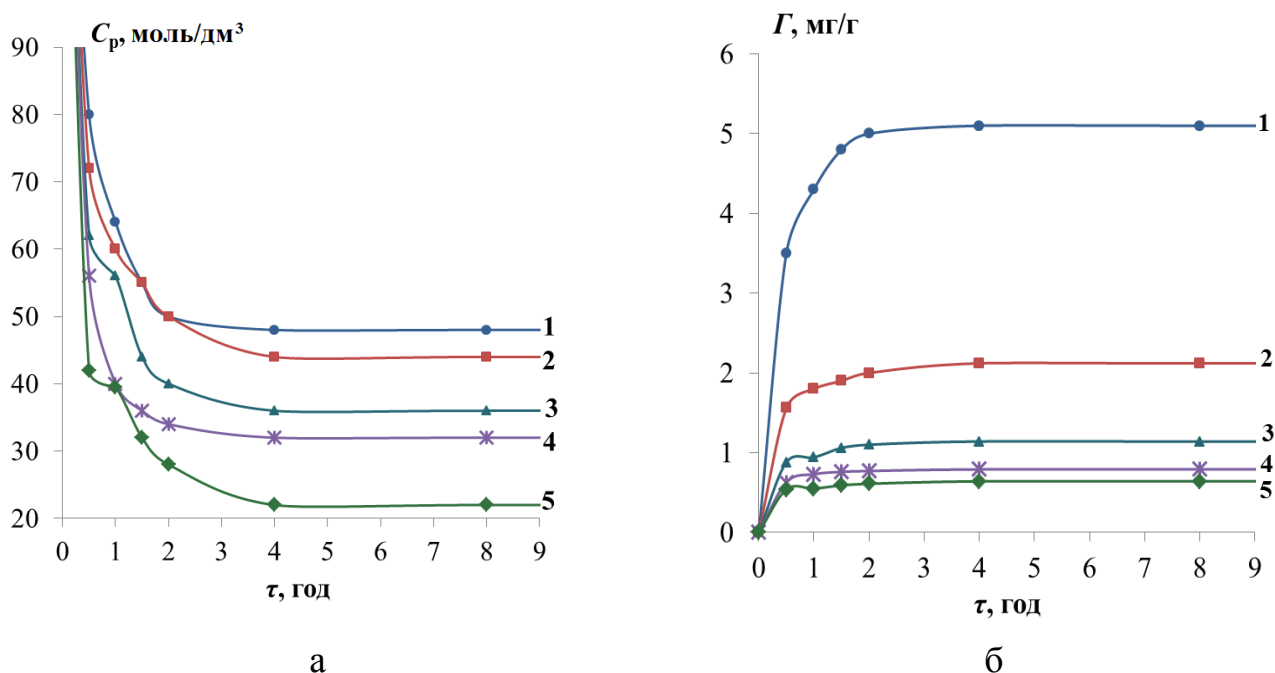


Рис. 3.9. Зміна концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  в розчині (а) і ємності сорбенту (б) з часом при різних співвідношеннях  $m(AB + K), \text{г} : V_{\text{Cu}^{2+}}, \text{см}^3$ : 1 – 2 : 100; 2 – 5 : 100; 3 – 10 : 100; 4 – 15 : 100; 5 – 20 : 100

Найвищий ступінь вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  зафіксований при співвідношенні «сумішевий сорбент : очищувана вода» 20 г : 100 см³ – 85,3 %. Проте найбільша сорбційна ємність спостерігається при співвідношенні 2 г : 100 см³ – 5,1 мг/г, що майже у 8 разів більше, ніж при співвідношенні 20 г : 100 см³ (рис. 3.9 б). При цьому ступінь вилучення складає 68 % при співвідношенні 2 г : 100 см³, що на 17,3 % менше ніж при співвідношенні 20 г : 100 см³. При інших співвідношеннях «сумішевий сорбент : очищувана вода» спостерігали проміжні значення ступеня

вилучення і сорбційної ємності. Таким чином, одержані експериментальні дані не дають однозначної відповіді про оптимальну кількість сумішевого сорбенту (AB + K) для сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$ .

Адсорбційне очищення гальванічних промивних вод процесу міднення від іонів купруму(II) регенованим сумішевим сорбентом (AB + K) показало низьку ефективність їх вилучення. Отримані дані вказують на незначну адсорбцію  $\text{Cu}^{2+}$  регенованим сумішевим сорбентом (AB + K), що пояснюється як природою адсорбата, так і морфологією адсорбента після його кислотно-лужного активування. Очевидно, що досліджений нами сумішевий мікропористий сорбент (AB + K) виявляє катіонообмінні властивості [24, 25]. Ступінь спорідненості іонів  $\text{Cu}^{2+}$  до даного сорбенту велика, проте тих функціональних груп, які забезпечують цю спорідненість мало [26]. В області низьких значень рН ступінь сорбції невелика, так як карбоксильні і фенольні групи сорбенту протоновані, при досить низьких концентраціях купруму(II) іони гідрогену конкурують за вільні сорбційні центри.

Через низький ступінь вилучення купрум(II)-іонів із досліджених розчинів без додаткового активування (модифікації) матричної поверхні регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) використання даного методу не доцільне.

### 3.4. Комплексне очищення промислових стічних вод від $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{HS}^-$ -іонів регенованим сумішевим сорбентом

Для підвищення ефективності вилучення катіонів купруму(II) з гальванічних промивних вод процесу міднення проведено модифікування сорбційної поверхні регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) сульфідно-лужними розчинами.

Сумісне перероблення промивних вод процесу електрохімічного міднення та високотоксичних відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів за схемою



де  $\text{An} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$

раніше було досліджено в роботі [9]. Гідрохімічне вилучення купрум(II) сульфідіду проходило за кімнатної температури з виходом 98 % мас. В продовження цих робіт нами здійснено модифікування регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) при комплексному очищенні промивних вод процесу електрохімічного міднення та сульфідно-лужних розчинів за схемою, наведеною на рис. 3.10.

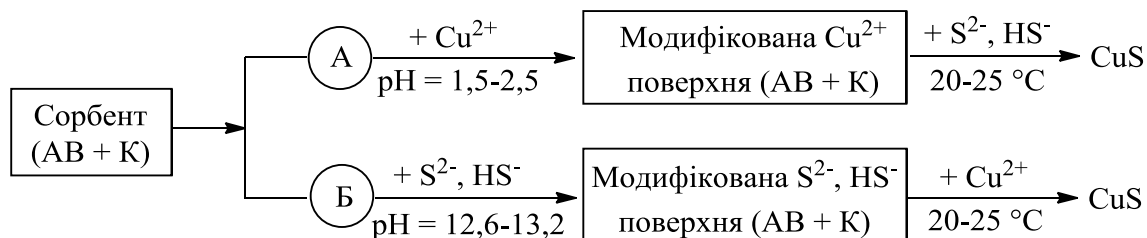


Рис 3.10. Загальна схема модифікування сумішевого сорбенту (AB + K) з наступним проходження топохімічних реакцій на матричній поверхні при очищенні промивних вод процесу електрохімічного міднення та сульфідно-лужних розчинів

При комплексному адсорбційному очищенні промислових стічних вод за методом А на першій стадії здійснювали очищення гальванічних промивних вод міднення на регенованому сумішевому сорбенті (AB + K) та отримували модифікований іонами купруму(II) сорбент, який використовували для очищення сульфідно-лужних розчинів. За методом Б на першій стадії модифікували поверхню регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) при вилученні сульфід- та гідросульфід-іонів з сульфідно-лужних розчинів та очищали ним гальванічні промивні води від іонів купруму(II). Отримані результати подані в табл. 3.7. Використання модифікованого сульфід- та гідросульфід-іонами сумішевого сорбенту дозволило підвищити ступінь вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з 23,3 % до 83,2 %, що обумовлено протіканням хімічних реакцій на поверхні сорбенту.

Безумовно, така значна різниця у величині адсорбційної ємності визначається різною хімічною природою адсорбтивів ( $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ), тобто послідовністю первинної сорбції (модифікації) поверхні сорбенту (AB + K) за методом А або за методом Б. Тобто, можна стверджувати, що первинна сорбція іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  має селективний характер, визначається морфологією,



неоднорідністю та наявністю активних центрів на поверхні досліджених сорбентів і у зв'язку з цим має різну досліджену нами послідовність адсорбції.

Таблиця 3.7

Адсорбція  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  - іонів на сумішевому сорбенті (AB + K) при комбінованому очищенні промислових стічних вод

Характеристика методу	Метод А		Метод Б	
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{S}^{2-}$ , $\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$ , $\text{HS}^-$	$\text{Cu}^{2+}$
Ступінь вилучення $E$ , %	23,3	98,0	95,7	83,2
Адсорбційна ємність $\Gamma$ , мг/г	3,5	1,7	164,2	273,2
Маса отриманого $\text{CuS}$ , мг	5,0		401,6	

Умови проведення процесу:  $m(\text{AB} + \text{K}) = 1 \text{ г}$ ,  $\tau = 24 \text{ год}$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Однак, адсорбція сорбтивів як за методом А, так і за методом Б починається з утворення сорбційного комплексу між сорбатом ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ) і первинним активованим центром сорбенту (AB + K), як це подано на рис. 3.11.

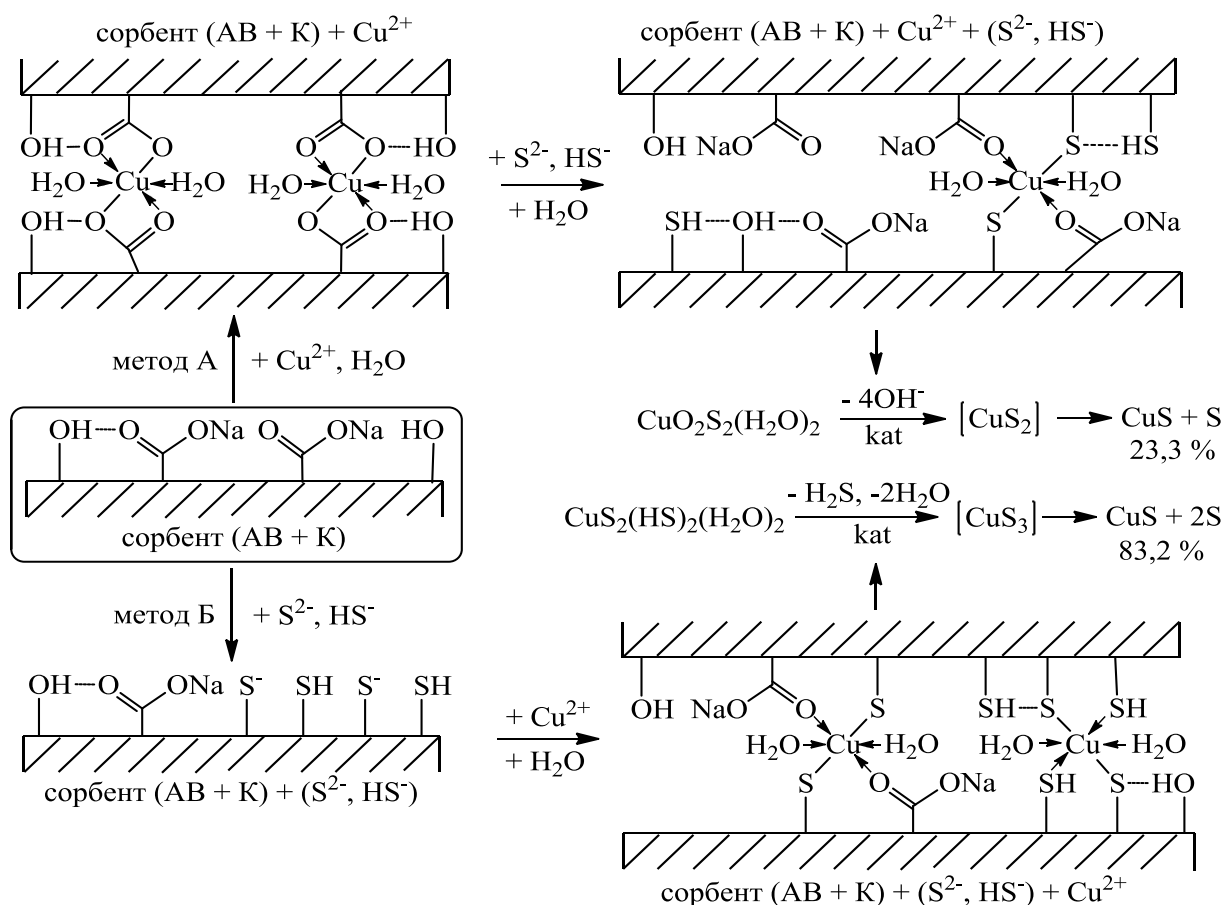


Рис. 3.11. Адсорбція іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  на матричній поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) при комплексному очищенні промислових стічних вод

Так, попереднє активування сорбенту (AB + K) 1,25 % розчином NaOH в турбулентному режимі забезпечило 100 % регенерацію їх сорбційної ємності, що, очевидно, пов'язано як із переведенням сорбованих на поверхні меланоїдинів та інших органічних домішок у водорозчинну форму [13], так і зі зміною електронодонорних властивостей вуглецевої матриці. На другій стадії (топохімічна реакція, рис. 3.11) сорбовані на матричній поверхні катіони  $\text{Cu}^{2+}$  взаємодіють із сульфід- та гідросульфід-іонами з утворенням на поверхні сорбенту координованого купрум(II)-центру  $\text{CuO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Нами встановлено, що максимальна сорбція купрум(II)-іонів на матричній поверхні, яка має незначну кількість кислотних карбоксильних груп, проходить в сильнокислому середовищі при  $\text{pH} = 1,5\text{--}2,5$ . Подібні результати щодо найбільш повної адсорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на активованому вугіллі (марки БАУ-А, АУВ;  $\text{pH} = 3,0$ ) були отримані і в роботі [25].

З врахуванням можливого каталітичного впливу поверхні активованого вугілля на проходження топохімічних перетворень, зміна валентно-координаційного вузла  $\text{CuO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  буде проходити з утворенням інтермедіату  $[\text{CuS}_2]$ , диспропорціювання якого приводить до утворення кінцевого купрум(II) сульфіді з виходом 23,3 % та елементної сірки (рис. 3.11, метод А).

Попереднє модифікування поверхні сорбенту (AB + K) більш активними сульфід- та гідросульфід-іонами приводить до суттєвого підвищення її селективної адсорбції відносно іонів купруму(II). При цьому, останній має сульфід-гідросульфідне валентно-координаційне оточення  $\text{CuS}_2(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , топохімічне перетворення якого приводить до утворення купрум(II) трисульфіді, а його диспропорціювання – до купрум(II) сульфіді та елементної сірки (рис. 3.11, метод Б).

Можливість проходження топохімічних перетворень (рис. 3.11, методи А і Б) встановлена ІЧ-спектральними та рентгенофазовими дослідженнями, які підтверджуються даними інших подібних робіт [4, 27, 28]. Так, незважаючи на неоднозначність в інтерпретації ІЧ-Фур'є спектрів дифузного відбиття вуглецевої матриці [29], в табл. 3.8 наведено характеристичні валентні

коливання, перш за все, органічних функціональних груп:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$  та валентні коливання хімічних зв'язків  $\text{Si}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{S}$ ,  $\text{Cu}-\text{S}$ . У спектрах всіх досліджених зразків спостерігали асоційовані, розмиті валентні коливання групи  $-\text{OH}$  в інтервалі  $3410\text{--}3110\text{ см}^{-1}$ .

Таблиця 3.8

Характеристичні коливання функціональних груп ІЧ-Фур'є спектрів  
дифузного відбиття

Об'єкт дослідження	Коливання функціональних груп в ІЧ-Фур'є спектрах, $\text{см}^{-1}$					
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{COOH})$	$\nu(-\text{C}(=\text{O})\text{O})$	$\nu(\text{Si}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{Cu}-\text{S})$
(AB + K)	3410, 3196	—	1510	1045	—	—
(AB + K) + $\text{Na}_2\text{S}$	3390	—	1550	1045	744	—
(AB + K) + $\text{CuS} + \text{S}$	3110	—	1550	1045	770	590

В спектрах відсутні сильні валентні коливання карбоксильної групи  $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  в інтервалі  $1725\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , а натомість спостерігались коливання середньої інтенсивності карбоксилат-аніону  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$  в інтервалі  $1550\text{--}1510\text{ см}^{-1}$ , що логічно відповідає активованій поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) після її обробки розчином лугу. Крім того, в ІЧ-спектрах наявне дуже сильне і незмінне поглинання на  $1045\text{ см}^{-1}$ , що відповідає коливанням зв'язку  $\text{Si}-\text{O}$  та вказує на інертність сорбенту марки Бекогур при топохімічних перетвореннях. Між тим, в багатьох роботах відмічається, що активоване вугілля (в нашому випадку марки Деколар А) виконує роль не лише сорбенту, а й активного каталізатора топохімічних реакцій на твердій поверхні [4, 27, 28]. Два останні зразки (табл. 3.8) в ІЧ-спектрах мають слабо інтенсивні валентні коливання зв'язків  $\nu(\text{C}-\text{S})$  та  $\nu(\text{Cu}-\text{S})$ , відповідно,  $770\text{--}744\text{ см}^{-1}$  та  $590\text{ см}^{-1}$ , що добре корелюється із даними інших досліджень [30–32]. Крім того, рентгенофазовими дослідженнями сумішевих сорбентів була встановлена наявність на їх поверхні цілого ряду піків, характерних для  $\text{Na}_2\text{S}$  різної модифікації (рис. 3.7), а також купрум(II) сульфід та елементної сірки (рис. 3.12).

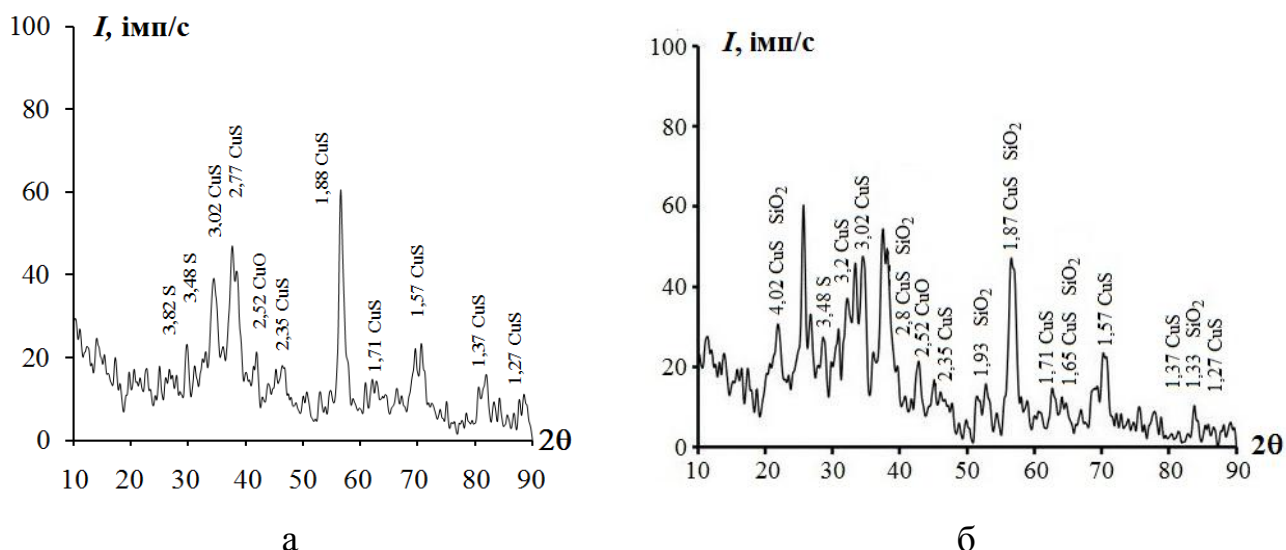


Рис. 3.12. Рентгенівська дифрактограма: а – сполуки CuS; б – сполуки CuS на поверхні сумішевого сорбенту (AB + K)

Отримані дані вказують на те, що у випадку вилучення катіонів купруму(II) за методом А їх сорбція (зв'язування) здійснюється переважно карбоксильними групами, тоді як за методом Б – за рахунок сульфід-гідросульфідних сорбованих фрагментів, а на поверхні активованого вугілля проходять топохімічні реакції утворення купрум(II) полісульфідів  $\text{CuS}_x$  ( $x = 2, 3$ ) з наступним їх диспропорціюванням до купрум(II) сульфіду та елементної сірки.

Таким чином, модифікація поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) сульфурвмісними іонами ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ) дозволила збільшити ступінь вилучення катіонів купруму(II) із промивних гальванічних вод процесу міднення на 60 %.

### 3.5. Висновки до третього розділу

1. Сформульовано логістику комплексного адсорбційного водоочищення промислових відходів від органічних домішок виробництва безалкогольних напоїв,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K). Запропоновано використання регенованої суміші сорбентів (AB + K):

– для очищення промислових стічних вод з можливим наступним їх використанням в замкнених виробничих циклах;

– для регенерації (очищення) індустріальних олив з можливим наступним їх використанням як рідких складових виробництва пластичних мастил.

2. Встановлено можливість регенерації сумішевого сорбенту (AB + K) та повторного його використання для сорбційного очищення технічної води виробництва безалкогольних напоїв. Досліджено, що стадійне оброблення відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) водою, а далі 1,25 % NaOH (або послідовно 1 % NaOH та 4 % HCl) дозволяє на 100 % відновити сорбційну ємність сумішевого сорбенту (AB + K). Рациональними параметрами при цьому є:

- масове співвідношення (AB + K) : H<sub>2</sub>O = 1 : 4;
- час проведення регенерації 45–60 хв;
- температура процесу 50–60 °C;
- інтенсивність перемішування реакційної маси 200 об/хв.

3. Рефрактометричним методом визначено залишкову кількість цукру у водних розчинах після регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) та встановлено, що кількість органічних домішок за один цикл зменшується в 2,9 рази, що вказує на ефективність запропонованого методу очищення.

4. Досліджено адсорбційне очищення сульфідно-лужних розчинів від S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>-іонів на регенованому сумішевому сорбенті (AB + K). Показано, що при співвідношенні розчин : (AB + K) = 100 : 40 за температури 20–25 °C і часу експозиції 24 год ступінь вилучення загального сульфуру (S<sub>заг</sub>) із розчинів складає 96,6 %.

5. Досліджено очищення промивних стічних вод міднення від купрум(II)-іонів сорбційним методом з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K). Встановлено, що ступінь вилучення купрум(II)-іонів із досліджених розчинів складає лише 23,3 %, тобто без додаткового активування (модифікації) матричної поверхні сорбенту (AB + K) використання даного методу не доцільне.

6. Досліджено модифікування матричної поверхні регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) іонами Cu<sup>2+</sup> (метод А) та іонами S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup> (метод Б) з наступним їх використанням при комплексному очищенні промислових стічних

вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів. Показано, що фізико-хімічне модифікування матричної поверхні проходить через утворення координаційних центрів  $\text{CuO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (метод А) і  $\text{CuS}_2(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (метод Б) і закінчується топохімічними реакціями з утворенням купрум(ІІ) сульфідів і елементної сірки. Встановлено, що використання сумішевого сорбенту (АВ + К), поверхня якого модифікована сульфурвмісними іонами ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ), збільшує ступінь вилучення катіонів купруму(ІІ) із промивних гальванічних вод процесу міднення на 60 %.

Основні результати досліджень, що наведені в розділі 3, опубліковані в роботах [1–8, 15].

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Патент 134391 Україна <sup>(51)</sup> МПК C01B 32/30, C01B 32/36, B01J 20/34. Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру від органічних забруднювачів / Ранський А. П., Худоярова О. С., Гордієнко О. А., Крикливий Р. Д., Тітов Т. С.; заявник і власник патенту ВНТУ. – № у 201812909; заявл. 26.12.2018; опубл. 10.05.2019. Бюл. № 9. – 3 с.
2. Regeneration of Sorbents Mixture After the Purification of Recycled Water in Production of Soft Drinks / [A. P. Ranskiy, O. S. Khudoyarova, O. A. Gordienko et al] // J. Water Chem. Technol. – 2019. – Vol. 41, № 5. – P. 318–321. <https://doi.org/10.3103/S1063455X19050084>.
3. Desulfurization of industrial water-alkaline solutions and receiving new plastic oils / Olga Khudoyarova, Olga Gordienko, Alina Blazhko, Tetiana Sydoruk, Anatoliy Ranskiy // Journal of Ecological Engineering. – 2020. – Vol. 21(6). – P. 61–66. <https://doi.org/10.12911/22998993/123254>.
4. Знесірчення промислових сульфідно-лужних розчинів сумішевими сорбентами / О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Р. Д. Крикливий // Вісник ВПІ. – 2020. – № 1 (148). – С. 13–22. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2020-148-1-13-22>.
5. Adsorptive desulfurization of sewage of industrial production / Olga Khudoyarova, Olga Gordienko, Tetiana Sydoruk, Taras Titov, Roman Petruk, Serhii Prokopchuk // Environmental problems. – 2020. – V. 5, No 2. – P.102–106.
6. Патент 139177 Україна <sup>(51)</sup> МПК C01B17/22, C01B17/16. Спосіб очищення промислової стічної води від сульфід- і гідросульфід-іонів / Ранський А. П., Худоярова О. С., Гордієнко О. А., Тітов Т. С., Церклевич Д. Р., Корнієнко Б. В.; заявник і власник патенту ВНТУ. – № у 201906138; заявлено 03.06.2019; опубл. 26.12.2019. Бюл. № 24. – 4 с.
7. Модифікація поверхні сумішних сорбентів сульфід-іонами для очищення гальванічних промивних вод процесу міднення / О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. І. Сидорук, Т. С. Тітов, А. П. Ранський // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний

- інститут імені Ігоря Сікорського». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2020. – № 2 (19). – С. 36–46.  
<https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2020.208054>.
8. Adsorptive regeneration of waste industrial oils/ O. Khudoyarova, O. Gordienko, T. Titov, A. Ranskiy, A. Dykha // Problems of tribology. – 2020. – V. 25, No 2/96. – P. 19–24.
  9. Патент України 66946, МПК (2012.01) B09B 3/00, C02F 1/62. Спосіб переробки високотоксичних речовин та вилучення іонів міді(II) з промивних вод електрохімічного мідніння / Ранський А. П., Тітов Т. С., Гордієнко О. А., Звудецька Н. С., Полонець О. В. – Опубл. 25.01.2012.
  10. Патент України 65804, МПК (2011.01), B09B3/00. Спосіб вилучення іонів цинку із промивних вод електрохімічного цинкування та переробки відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів / Ранський А. П., Петрук Р. В., Степанов Д. В., Євсєєва М. В., Гордієнко О. А., Полонець О. В. – Опубл. 12.12.2011, Бюл. № 23.
  11. Комбінована переробка високотоксичних відходів промислових виробництв / А. П. Ранський, О. В. Полонець, Т. І. Панченко, Т. С. Тітов, Р. В. Петрук // III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю: збірник наукових статей. – Вінниця, 2011. – Том. 2. – С. 620–622.
  12. Тарасова И. А. Совершенствование адсорбционной очистки сахаросодержащих растворов: дисс. на соискание научн. степени канд. техн. наук: спец. 05.18.05 – технология сахара и сахаристых продуктов / Тарасова Ирина Альбертовна. – Москва, 2005. – 179 с.
  13. Кузин А. М. Общая биохимия / А. М. Кузин. – М.: Высшая школа, 1961. – 254 с.
  14. Штагнеев В. О. Очистка густых продуктов сахарного производства / В. О. Штагнеев, Е. Н. Молодницкая // Сахарное производство. – 2013. – № 11. – С. 44–49.
  15. Регенерация смеси сорбентов после очистки оборотных вод производства безалкогольных напитков / А. П. Ранский, О. С. Худоярова, О. А. Гордиенко, Т. С. Титов, Р. Д. Крикливый // Хімія і технологія води. – 2019. – Т. 41, № 5. –



С. 537–544.

16. Тимерханович А. Р. Кинетика адсорбции сульфид-ионов на углеродной поверхности / А. Р. Тимерханович, А. И. Солдатов // Бутлеровские сообщения. – 2014. – т. 39, № 8. – С. 120–124.
17. Григоров А. Б. Адсорбционная очистка дизельных топлив от серосодержащих соединений / А. Б. Григоров, А. А. Мордупенко, К. В. Шевченко // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2014. – Т. 119, № 1. – С. 47–51.
18. Мітченко А. О. Вдосконалення сорбційних технологій видалення гумінових речовин із води для раціонального використання водних ресурсів: автореф. дис. канд. техн. наук., Ін-т колоїд. хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України / А. О. Мітченко. – К., 2004.
19. Montoya A. Adsorption on carbonaceous surfaces: Cost-effective computational strategies for quantum chemistry studies of aromatic systems / A. Montoya, F. Mondragon, T. Truong // Carbon. – 2002. – 40, № 11. – P. 1863–1872. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00035-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00035-0).
20. Сорбционное извлечение меди (II) из водных растворов природными минеральными сорбентами на основе опал-кристобалитовых пород / И. З. Хурамшина, А. Ф. Никифоров, И. Н. Липунов, И. Г. Первова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. Вып. 2. – С. 338–344.
21. Петрова М. А. Адсорбційне очищення мідєвмісних стоків на бентоніті Язівського родовища сірки / М. А. Петрова, М. О. Войтович // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 5, № 10(71). – С. 11–15.
22. Olugbenga Solomon Bello. Insights into the Adsorption of Heavy Metals from Wastewater using Diatomaceous Earth / Olugbenga Solomon Bello, Kayode Adesina Adegoke, Rhoda Oyeladun Oyewole // Separation Science and Technology. – 2014. – Vol. 49, № 12. – P. 1787–1806.
23. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.

24. Модифицирование медью углеродных сорбентов для восстановительной сорбции кислорода / Н. С. Булгакова, М. Ю. Чайка, Т. А. Кравченко, Л. Н. Полянский, В. А. Крысанов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 1. – С. 153–161.
25. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными сорбентами / А. Р. Гимаева, Э. Р. Валинурова, Д. К. Игдавлетова, Ф. Х. Кудашева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11, № 3. – С. 350–356.
26. Тарковская И. А. Окисленные угли / И. А. Тарковская. – Киев: Наукова думка, 1981. – 200 с.
27. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов серосодержащими полимерными сорбентами / А. В. Рединова, В. А. Грабельных, Е. П. Леванова, Н. А. Корчевин // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2013. – Т. 72, № 1. – С. 113–116.
28. Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогенидов металлов: практикум / Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков, С. С. Туленин, Н. А. Форостяная // Екатеринбург: Изд-во Уральского университета. – 2017. – 284 с.
29. Балалаев А. К. Неоднозначности в интерпретации ИК-Фурье спектров диффузного отражения углей в минимально нарушенном состоянии // Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка». – 2012. – № 98. – С. 77–84.
30. Медьсодержащие цеолитные катализаторы селективного алкилирования изобутана / М. И. Пакина, А. А. Немцов, Ю. В. Александрова, Е. А. Власов, Ш. О. Омаров // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – Т. 58, № 32. – С. 34–37.
31. Труды Романовской обсерватории. Вып. 1. Химическая кинетика лучевой активации. – Санкт-Петербург, 2018. – 28 с.
32. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М.: МГУ имени М. В. Ломоносова, 2012. – 54 с.

## РОЗДІЛ 4

### РОЗРОБЛЕННЯ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ НА ОСНОВІ РЕГЕНЕРОВАНИХ ПРОДУКТІВ

#### 4.1. Адсорбційне очищення відпрацьованих індустріальних олив

Регенеровані відпрацьовані індустріальні оливи (ВІО) використовувались нами як одна із складових компонентів розроблених мастильних композицій (як рідка фаза). Очищення ВІО проводили з використанням попередньо регенерованого сумішевого сорбенту (АВ + К) виробництва безалкогольних напоїв. Необхідно зазначити, що світовий досвід індустріально розвинених країн свідчить про беззаперечну енергетичну та економічну доцільність регенерації відпрацьованих олив [1–3]. В таких країнах частка регенерованих олив (від загального обсягу їх виробництва) становить приблизно 30 %, а в Німеччині цей показник ще більше і сягає взагалі 55 %. При цьому німецьке законодавство зобов'язує виробника олив додавати при їх виробництві не менше 10 % так званої *refining base oil* – відновленої оливи. Важливо, що на виробництво 1  $\text{дм}^3$  олив вакуумною перегонкою нафти необхідно 1 барель (159  $\text{дм}^3$ ) сирої нафти [4], що робить оливи самим цінним продуктом переробки нафти. Тому, з метою раціонального використання цього важливого для України природного ресурсу, відпрацьовані оливи ми розглядали як вторинну промислову сировину. Однак, згідно до статистичних даних в Україні збирається приблизно 25 % відпрацьованих олив від загального об'єму їх використання, а регенерується лише 15 %, що складає приблизно 3 % від загального об'єму споживання. При цьому значна частина, наприклад, відпрацьованих олив приватних транспортних засобів (30–50%) потрапляє у навколишнє середовище або каналізацію, що порушує законодавчу базу України [5].

Сьогодні для регенерації відпрацьованих олив використовуються різноманітні фізичні методи (відстоювання, фільтрування, відцентрове очищення, вакуумна дистиляція), що дозволяє вилучати механічні домішки, воду

та легкі вуглеводні [3, 4]. Фізико-хімічні методи (коагуляція, адсорбція, іонообмінне очищення, екстракція) дозволяють частково або повністю вилучати кислі або смолисто-асфальтенові речовини [6–11, 14]. Використання хімічних методів очищення відпрацьованих олив (сульфатне, лужне або гідроочищення) дозволяє практично повністю очистити оливу від забруднювачів та максимально наблизити їх до фізико-хімічних показників чистих олив [2, 12, 13]. Необхідно зазначити, що вибір методу регенерації відпрацьованих олив залежить як від ступеню забруднення (деструкції) відпрацьованих олив, так і від можливостей повторного їх використання, економічних, технологічних можливостей підприємства та низки інших факторів. В більшості випадків індустриальні оливи працюють при порівняно невисоких температурах (не більше 65–70 °C) за відсутності безпосереднього контакту з водяною парою, гарячим повітрям та агресивним хімічним середовищем в різних парах тертя. В процесі експлуатації вони забруднюються механічними домішками, водою, смолисто-асфальтеновими речовинами окиснювальних процесів і стають непридатними для подальшої експлуатації. При цьому ефективним та технологічним є метод їх очищення з використанням штучних та природних сорбентів. Необхідно зазначити, що адсорбційне очищення (регенерація) відпрацьованих індустриальних олив в багатьох випадках є технологічно доцільним, а наявність в Україні великої кількості природних сорбентів робить цей метод привабливим як з екологічної, так і комерційної точки зору.

На основі зазначеного вище, в даній роботі досліджено адсорбційне очищення деяких індустриальних олив з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K).

Для дослідження адсорбційного очищення (регенерації) були використані відпрацьовані індустриальні оливи І-40А стендового гідроприводу екскаватора навчальної лабораторії кафедри технологій та автоматизації машинобудування факультету машинобудування та транспорту Вінницького національного технічного університету та МГЕ-46В (ПП «ЄКСІМ», м. Херсон).

Загальна методика очищення (регенерації) ВІО наведена у підрозділі 2.5. При цьому встановлені такі раціональні технологічні параметри регенерації ВІО:

- швидкість перемішування 1000–1200 об/хв;
- співвідношення  $(AB + K) : BIO = 1 : 10 \div 20$ ;
- температура процесу адсорбції 20–25 °С;
- час процесу адсорбції 30–60 хв.

Ефективність очищення (регенерації) індустриальних олив встановлювали визначенням основних їх фізико-хімічних характеристик згідно до стандартизованих методик, що наведені у другому розділі. Отримані фізико-хімічні характеристики відпрацьованих і регенованих індустриальних олив наведено у табл. 4.1 та 4.2 [15, 16].

Таблиця 4.1

## Фізико-хімічні характеристики регенованої оливи І-40А

Найменування показника	Товарна олива І-40А SN 300 *	Відпрацьована олива (ВІО) І-40А	Регенована олива			Умови регенерації	
			Масове співвідношення $(AB + K) : BIO$			Температура, °С	Час, хв
			1 : 10	1 : 15	1 : 20		
Кінематична в'язкість при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	61–75	70	73	72	71	20–25	30–60
Масова частка води, % мас.	сліди	0,15	сліди	сліди	0,05	20–25	30–60
Кислотне число, мг КОН/г,	0,05	0,81	0,09	0,22	0,37	20–25	30–60
Оптична густина, D <sub>470</sub>	0,082	0,362	0,093	0,210	0,298	20–25	30–60
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	220	210	220	218	212	20–25	30–60
Механічні домішки, % мас.	відсутні	0,23	відсутні	відсутні	відсутні	20–25	30–60
Густина при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,886	0,900	0,890	0,895	0,897	20–25	30–60

\* Виробник ТОВ Делфін Індастрі Україна, Чернігівська обл., ГОСТ 29799-88

Наведені в табл. 4.1 дані вказують на те, що адсорбційне очищення ВІО із масовим співвідношенням  $(AB + K) : BIO = 1 : 20$  покращує фізико-хімічні

характеристики оливи І-40А: зменшуються у 2,1 рази кислотне число, у 3,0 рази масова частка води, у 1,7 рази оптична густина; задовільними є і показники кінематичної в'язкості та температури спалаху продукту, однак сумарні показники очищеної ВІО поступаються таким, що характеризують товарну промислову оливу І-40А SN 300. У випадку адсорбційного очищення з використанням масового співвідношення  $(AB + K) : BIO = 1 : 10$  отримані фізико-хімічні характеристики регенованої індустриальної оливи суттєво перевершують ті, що були отримані при використанні співвідношення  $(AB + K) : BIO = 1 : 20$ . У цьому випадку регенована олива лише за двома показниками – кислотним числом та оптичній густині – поступається товарній оливі І-40А SN 300. Проміжні значення фізико-хімічних характеристик регенованих олив були отримані при використанні масового співвідношення  $(AB + K) : BIO = 1 : 15$ .

Таблиця 4.2

## Фізико-хімічні характеристики оливи МГЕ-46В

Найменування показника	Олива МГЕ-46 В			Умови регенерації **	
	товарна *	відпрацьована	регенована	Температура, °С	Час, хв
Кінематична в'язкість при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	41,4–50,5	53	51	20–25	30–60
Масова частка води, % мас.	відсутність	0,23	сліди	20–25	30–60
Кислотне число, мг КОН/г	0,7–1,5	3,5	1,7	20–25	30–60
Оптична густина, D <sub>470</sub>	0,074	0,323	0,173	20–25	30–60
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	190	185	190	20–25	30–60
Механічні домішки, % мас.	відсутність	0,37	відсутність	20–25	30–60
Густина, г/ см <sup>3</sup>	0,890	0,900	0,895	20–25	30–60

Примітки: \* Виробник АРІАН, Фастівський завод технічних олив, Київська обл., ТУ У 23.2-20574128-066:2007; \*\* співвідношення  $(AB + K) : BIO = 1 : 10$

Однак, не зважаючи на відмінність отриманих фізико-хімічних характеристик регенованої індустриальної оливи І-40А, що наведені у табл. 4.1,

визначальним є те, що адсорбційне очищення відпрацьованих індустріальних олив з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) є ефективним і технологічним. Про це свідчить і близькість основної характеристики індустріальних олив, а саме кінематичної в'язкості. Для товарної оливи I-40A SN 300 вона складає 61–75 мм<sup>2</sup>/с, а для регенованої – 73 мм<sup>2</sup>/с.

Для регенерації відпрацьованої індустріальної оливи МГЕ-46В використовували раціональне співвідношення (AB + K) : BIO = 1 : 10, що було встановлене раніше для оливи I-40A. При цьому лише за кислотним числом регенована олива поступається товарній. Тобто, і у випадку індустріальної оливи МГЕ-46В, до складу якої входить низка функціональних додатків, адсорбційне очищення регенованим сумішевим сорбентом (AB + K) є ефективним, а самі очищені оливи можуть бути використані при розробці мастильних композицій.

#### 4.2. Розроблення мастильних композицій та дослідження їх триботехнічних властивостей

Пластичні мастила (ПМ) складають окрему групу мастильних матеріалів, що в першому приближенні є стійкими колоїдними системами, які складаються із рідкого середовища, дисперсних твердих загущувачів та додатків спеціального призначення. Принципова різниця ПМ від рідких олив полягає в тому, що завдяки специфічним інгредієнтам вони утворюють жорсткий «каркас» і при незначних навантаженнях ведуть себе як тверді тіла, а при критичних «каркас» ламається і ПМ можуть переходити в рідкий стан. Ці переходи зворотні. Практичне значення ПМ величезне, вони використовуються там, де немає змоги використати рідкі оливи. Головне призначення ПМ – зменшення зносу поверхонь тертя для продовження терміну експлуатації деталей машин та механізмів. Однак, пластичні мастила виконують ще цілу низку корисних функцій. В окремих випадках при високих навантаженнях та високих температурах вони попереджають задир, заїдання або заклинання поверхонь тертя [17]. Пластичні

мастила запобігають проникненню до поверхні тертя агресивних рідин, газів та пари, а також абразивних частинок (пилу, бруду тощо), тобто в деякій мірі виконують роль ефективних герметиків. При цьому вони забезпечують [18]:

- міцнісні якості (ПМ повинно утримуватись на вертикальних, похилих поверхнях тертя, особливо при різкому збільшенні температури);
- механічну стабільність (розрідження при деформації і зворотне загущення при знятті навантаження);
- в'язкісні властивості (в першу чергу ефективність роботи ПМ при низьких температурах);
- колоїдну стабільність (здатність утримувати дисперсійне середовище – базову масляну основу – від відокремлення в окрему масу в результаті зберігання та експлуатації);
- хімічну стабільність (здатність ПМ простояти окисненню під дією кисню повітря);
- термічну стабільність (здатність зберігати пластичний стан під впливом короткочасної дії високих температур);
- випаровуваність рідкої фази базової складової (підвищення концентрації загущувачів за рахунок зменшення рідкої фази, що приводить до погіршення низки експлуатаційних характеристик).

За своїм експлуатаційним призначенням ПМ можуть бути: проти-зношувальними; протизадирними; антикорозійними; високотемпературними та високонавантажувальними; консерваційними; канатними.

#### 4.2.1. Склад і основні властивості пластичних мастил

Необхідно зазначити, що номенклатура та маркування ПМ на сьогодні надмірно великі і ще до кінця не впорядковані, тому їх вибір краще проводити на основі базової основи мастил, загущувачів та цілої низки спеціальних додатків [18,19]. Асортимент, галузь застосування, основні експлуатаційні характеристики деяких пластичних мастил наведено в табл. В.1 (додаток В).



Наведені в табл. В.1 пластичні мастила в залежності від умов експлуатації різноманітних машин та механізмів можна розділити на окремі групи. До мастил загального призначення (перша група) відносяться солідоли різної модифікації, що складаються із суміші нафтових олив середньої в'язкості загущених кальцієвими милами синтетичних жирних кислот. Деякі із них, наприклад, Агрінол містить у своєму складі антифрикційні добавки. ПМ першої групи, як правило, використовують в грубих вузлах тертя, температура експлуатації яких не перевищує  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Багатоцільові мастила (Літоли, Фіюли, друга група) складаються із суміші нафтових олив в'язкістю  $60\text{--}75\text{ мм}^2/\text{с}$ , загущених літієвим милом 12-гідроксистеаринової кислоти і містять також антифрикційні добавки. Такі ПМ використовують у більш важливих і відповідальних парах тертя машин та механізмів, що працюють в температурному інтервалі від  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При роботі в умовах підвищених температур використовують ПМ (Агрінол 1-13, Азмол 1-13, Константін, третя група), які складаються із суміші нафтових або циліндрових олив, загущених натрієвими милами жирних кислот касторової оливи. Окрему четверту групу складають специфічні термостійкі ПМ, які працюють в температурному інтервалі  $-60\text{ }^{\circ}\text{C} \dots +160\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 200\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Безумовно, такі унікальні можливості забезпечують складові таких мастил. Їх основу складають силіційорганічні речовини. Загущувачем виступає силікагель (Азмол БНЗ, Силикол, Азмол Графітол, Азмол Аерол) або його модифікована форма (БНЗ-4, Графітол). Крім цього, як загущувач та додаток, який забезпечує високі термічні властивості, вводять графіт (Графітол), неорганічні пігменти (ВНИИ НП-246), а також молібден дисульфід та антиокислювальні добавки. Тобто, високотемпературні ПМ при забезпеченні необхідних експлуатаційних властивостей включають такі складові: графіт; модифікований аеросил; силікагель ( $\text{SiO}_2$ ) як загущувач; молібден дисульфід ( $\text{MoS}_2$ ).

Таким чином, при розробці ПМ на основі регенерованих продуктів нами були враховані та частково продубльовані вище перелічені складові, що забезпечують необхідні експлуатаційні властивості термостійких мастил.

Основні фізико-хімічні властивості деяких ПМ, що наведені в табл. В.1 (групи 1, 2, 4), подані в табл. В.2. Необхідно зазначити, що зміна таких показників, як температура краплепадіння, penetрація, межа міцності, в'язкість в рамках розглянутих груп 1→2→4, однозначно вказує на наявність фундаментальної залежності «склад – властивості» та надає можливість не лише прогнозувати необхідні експлуатаційні властивості нових ПМ, а і наперед передбачити необхідність використання конкретних складових компонентів у таких складних колоїдних системах. Саме означена вище фундаментальна залежність і стала основою при розробці та дослідженні нових карбон-сульфурвмісних мастильних композицій.

4.2.2. Хімізм модифікування поверхні сумішевого сорбенту та обґрунтування триботехнічних властивостей карбон-сульфурвмісних мастильних композицій

Регенований сумішевий сорбент (AB + K) складається із активованого вугілля (Деколар А) та кізельгуру (Бекогур 200, Бекогур 3500), тому дослідження та використання їх в парах тертя необхідно розглядати з врахуванням впливу кожної із двох складових на протизношувальні, протизадирні, антифрикційні та інші триботехнічні властивості. Графіт, як основна складова, на сьогодні дуже широко використовується у складі пластичних мастил, що забезпечує високі протизношувальні, антифрикційні та високотемпературні властивості [20]. Використання силіцій(IV) оксиду більш обмежене: гідрофобізований силікагель у складі спеціальних графітвмісних мастилах різьбових з'єднань обсадних, бурильних та насосно-компресорних трубах [21]; твердий наповнювач силіцій(IV) оксид у складі графітних мастил для підшипників [22]; твердий антифрикційний самозмащувальний матеріал свинцево-боросилікатного скла у складі графітних мастил для важкоконавантажених вузлів тертя [23]; твердий силіцій(IV) оксид у складі високотемпературних графітових мастилах металургійних виробництв [24], тощо. Окрім цього, слід зазначити, що графіт і молібден дисульфід є найбільш

дослідженими складовими твердих пластичних мастил, які забезпечують відмінні високонавантажувальні та термостійкі властивості у специфічних парах тертя [20]. Графіт є дешевим компонентом таких мастил і його використання дуже розповсюджене [20], тоді як  $\text{MoS}_2$  дорогий і потребує еквівалентної заміни [25], наприклад, на купрум(II) дисульфід  $\text{CuS}_2$ , що стало додатковим стимулом при розробці нами нових карбон-сульфурвмісних мастил [26].

Таким чином, можна стверджувати, що сумісне використання графіту та силіцій(IV) оксиду (гідрофобізованого силікагелю, кремнезему, аеросилів різного складу) забезпечує в різних парах тертя навантажувальні, антифрикційні, протизношувальні та високотемпературні властивості. Однак, особливістю таких мастил є те, що на твердій поверхні означених складових (графіт, силікагель, кізельгур) є активні центри для хемосорбції (модифікування) самими різноманітними додатками, які забезпечують високі експлуатаційні властивості пластичних мастил.

*Модифікування поверхні активованого вугілля (Деколар А).* Модифікування поверхні активованого вугілля проведено з метою отримання на твердій поверхні  $[\text{Cu}(\mu\text{-S}_5)]_2$  або  $\text{CuS}_2$  як можливих еквівалентних замінників  $\text{MoS}_2$  в мастилах спеціального призначення. Синтез натрію пентасульфідіду проводили згідно з методикою [26]. При обробці реакційної маси відділяли  $\text{Na}_2\text{S}_4$  від  $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Червоно-оранжеві кристали натрію пентасульфідіду відфільтровували та висушували у ексікаторі. Рентгенівська дифрактограма сполуки  $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  наведена на рис. 4.1.

Із приведених даних видно, що окрім цілого ряду піків, характерних для  $\text{Na}_2\text{S}_5$  різних модифікацій, зафіксовано наявність натрію тетрасульфідіду  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , очевидно, як домішки при отриманні цільового продукту. В подальшому спиртово-водний розчин натрію пентасульфідіду обробляли регенованим сумішевим сорбентом (AB + K) для створення матриці та проведення топохімічної реакції із солями купруму(II). Ступінь вилучення  $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при цьому склав 73 %.

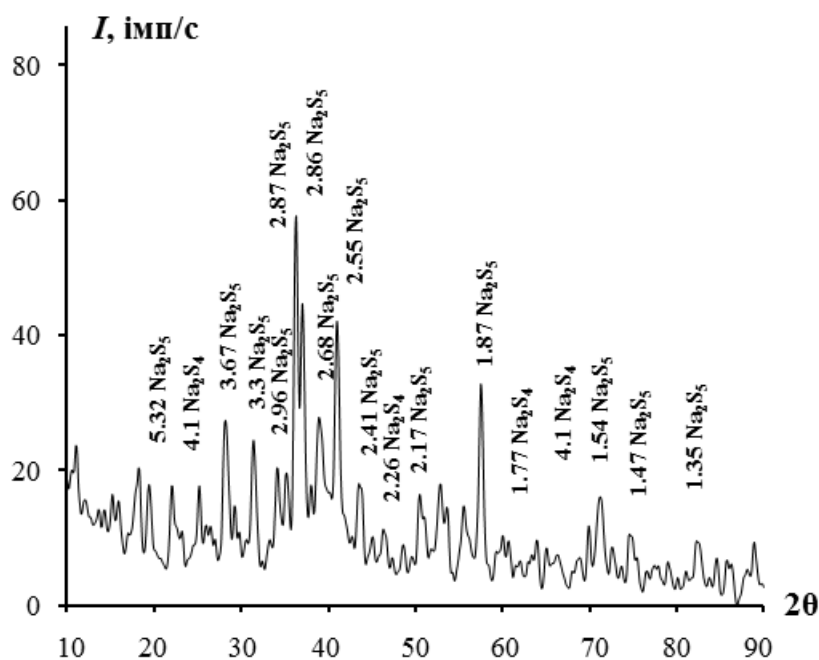


Рис. 4.1. Рентгенівська дифрактограма сполуки  $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Адсорбцію натрію полісульфідів із лужних розчинів сумішевим сорбентом (AB + K) підтверджують дані, наведені на рентгенівській дифрактограмі (рис. 4.2).

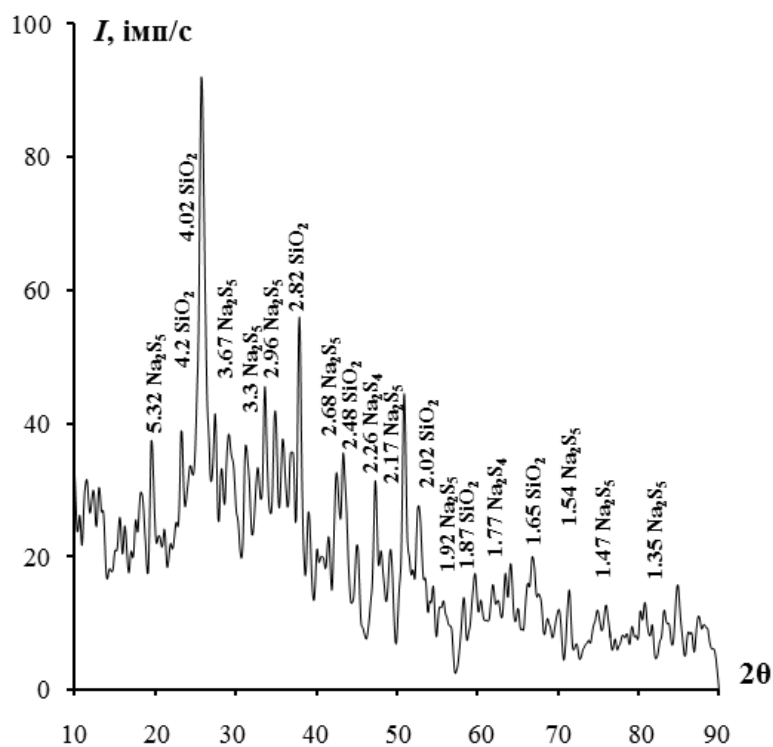
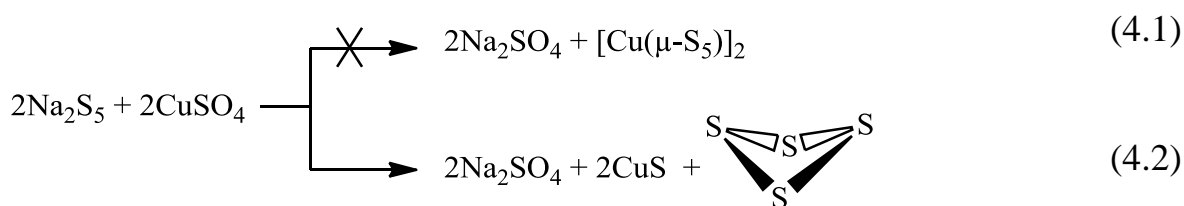


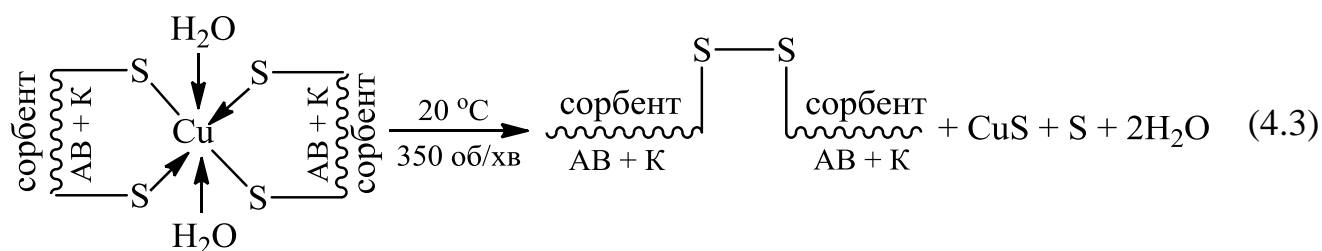
Рис. 4.2. Рентгенівська дифрактограма сполуки  $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  на модифікованій поверхні сорбенту (AB + K)

Рентгенівська дифрактограма (рис. 4.2) крім прогнозованих, ідентичних піків натрію пентасульфід містить також основний пік кристаболіту  $\text{SiO}_2$  4,02, а також ряд інших піків модифікованої його форми.

Дослідження топохімічної реакції на модифікованій  $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  матриці сорбенту (AB + K) купрум(II)-іонами передбачалось за схемою (4.1). Однак, отримати при цьому  $[\text{Cu}(\mu\text{-S}_5)]_2$  або  $\text{CuS}_2$ , очікуваного аналога основного промислового компонента пластичних мастил  $\text{MoS}_2$ , нам не вдалося. Натомість було встановлено, що в умовах топохімічної реакції утворюється купрум(II) сульфід та, більш за все, циклотетрасульфат  $\text{S}_4$ :



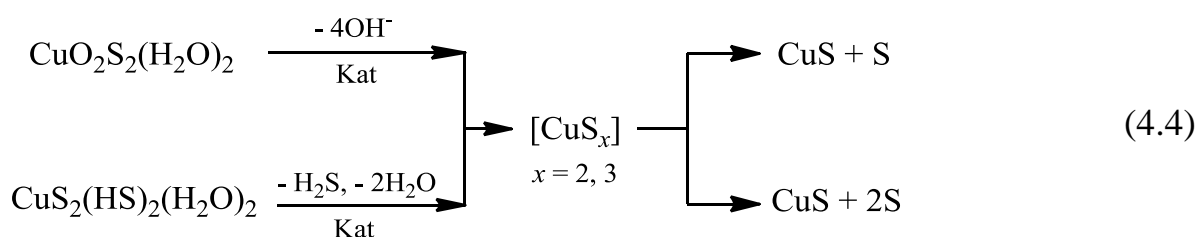
Тобто, необхідно констатувати, що при цьому хімічна взаємодія пентасульфід-аніона та купрум(II)-катіона не закінчується хемосорбційним утворенням на поверхні солі  $[\text{Cu}(\mu\text{-S}_5)]_2$ , а має більш складний характер наступної топохімічної взаємодії за комплексно-координаційним механізмом:



Утворення площинного шестикоординованого хелатного центру  $\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  проходить лише на першій стадії хемосорбції з подальшою його деструкцією та утворенням купрум(II) сульфід та елементної сірки. Можливість проходження топохімічної реакції (4.3) підтверджується подібним механізмом адсорбції іонів ртуті(II) сульфурвмісними сорбентами в роботі [27], а також отриманими даними дослідження поверхні методом рентгенофазового аналізу (рис. 3.12 б). Наведені дані показують, що основні піки дифрактограми відносяться саме до солі  $\text{CuS}$ , а

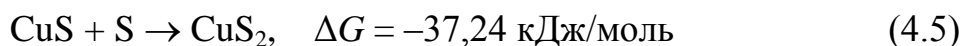
не  $[\text{Cu}(\mu\text{-S}_5)]_2$ . Крім того, є піки, притаманні елементній сірці, що підтверджує проходження топохімічної реакції за схемою (4.3).

В продовження проведених робіт нами досліджена взаємодія модифікованої  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонами поверхні сорбенту (AB + K) із купрум(II)-іонами (підрозділ 3.4). Було встановлено, що у цьому випадку утворення кінцевого купрум(II) сульфідів та елементної сірки проходить також через подібні координаційні центри купруму(II):



Тобто, мають місце топохімічні перетворення, які з великою часткою вірогідності каталізуються карбоном матричної поверхні.

Однак, не зважаючи на те, що нам не вдалось отримати на модифікованій поверхні (AB + K) купрум(II) дисульфід, розрахована енергія Гіббса ( $\Delta G$ ) реакції



вказує на велику вірогідність самодовільного протікання цієї реакції та утворення  $\text{CuS}_2$  в процесі тертя.

*Модифікування поверхні кізельгуру (Бекогур 200, Бекогур 3500).* Модифікування поверхні кізельгуру (аеросилу, кремнезему) обумовлене наявністю на його поверхні активних центрів – сіланольних груп  $-\text{OH}$ . Поверхню гідратованих сорбентів такого типу в роботі [28] подано так, як наведено на рис. 4.3.

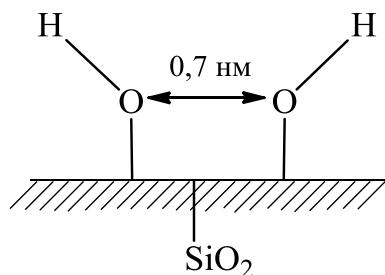
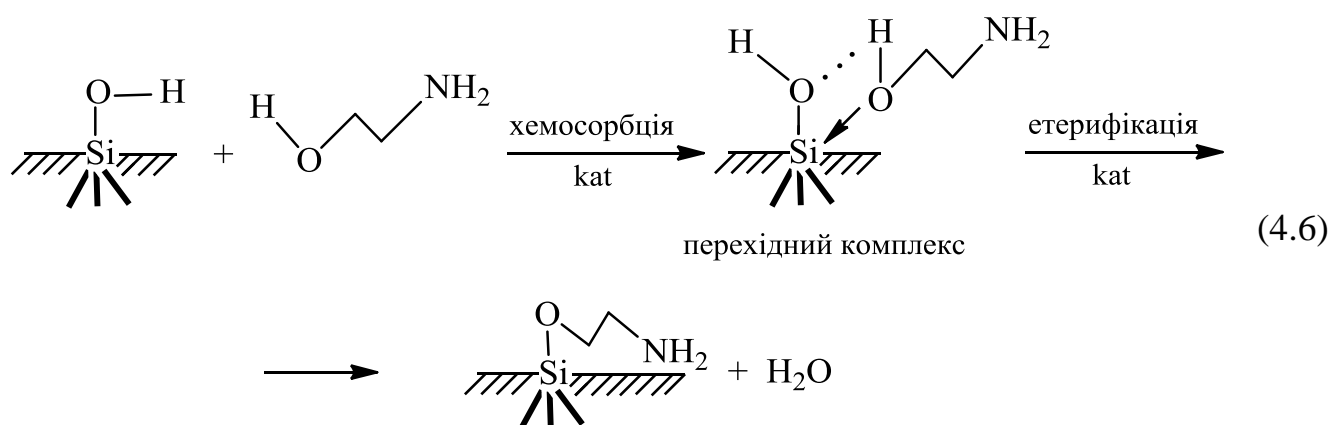


Рис. 4.3. Поверхня гідратованих аеросилів з ізольованими сіланольними групами

Сорбційні матеріали на основі силіцій(IV) оксиду в залежності від способу їх отримання мають питому поверхню ( $S_{\text{пит}}$ ) від 50 до 400 м<sup>2</sup>/г з середнім розміром частинок від 12 до 17 нм [29]. Широке використання сучасної ІЧ-спектроскопії дало можливість установити природу активних центрів, природу сіланольних груп та їх взаємодію. При цьому вузьку та інтенсивну смугу при 3750 см<sup>-1</sup> трактують як валентні коливання зв'язків ОН в структурних сіланольних групах поверхні [30], а коливання при 3550 см<sup>-1</sup> та 3680 см<sup>-1</sup> як коливання вільної групи –ОН [31].

В табл. 2.4 (розділ 2) наведені складові досліджених мастильних композицій, до складу яких входить «Боран», що складається із борорганічної речовини загальної формули  $C_2H_8BNO_3$  і моноетаноламіну (MEA) в співвідношенні  $C_2H_8BNO_3 : MEA = 1 : 1$  [32]. MEA, як біфункціональна молекула з сильними основними властивостями, активно взаємодіє із сіланольними групами силіцієвої поверхні. Умови модифікації (етерифікації) сіланольних груп силіційвмісних сорбентів аліфатичними спиртами різної будови детально досліджено в роботах [33]. За подібним механізмом нуклеофільного заміщення (за Інгольдом) [34–35] проходить взаємодія MEA з твердою поверхнею  $SiO_2$ :



В низці робіт [36, 37] встановлено, що реакція етерифікації аміноспиртів (4.6) проходить в більш м'яких умовах, ніж аліфатичних спиртів. Це, в очевидь, вказує на те, що аміноспирти виступають в наведених реакціях не лише як реакційна складова, а і як каталізатор даного перетворення. Тобто, такі реакції (без врахування впливу твердої матриці) можна частково вважати

автокаталітичними. Каталітичні властивості етиламіну ( $pK_{\text{BH}^+}=10,67$ ) досліджено в системі кремнезем – бутанол [38]. Встановлено, що реакція етерифікації силанольних груп поверхні кремнезема активно протікає без каталізатора при температурі 250 °С, а за наявності парів етиламіну при кімнатній температурі. З врахуванням наведених фундаментальних досліджень реакції етерифікації силанольних груп матричної поверхні  $\text{SiO}_2$  з аліфатичними спиртами та аміноспиртами, можна вважати, що при розробленні нами мастильних композицій ПМ-5÷ПМ-11 (розділ 2, табл. 2.4) проходить модифікація поверхні кізельгуру за хімічними перетвореннями, що наведені на схемі (4.6).

Мастильні композиції ПМ-5÷ПМ-11 отримували шляхом ретельної гомогенізації (змішування та перетирання) всіх компонентів; при цьому окремо тверду поверхню модифікованого кізельгуру не досліджували.

Узагальнення наведених вище даних з модифікації твердої поверхні сорбенту (АВ + К) з утворенням комплексної складової нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил можна подати схемою, наведеною на рис. 4.4.

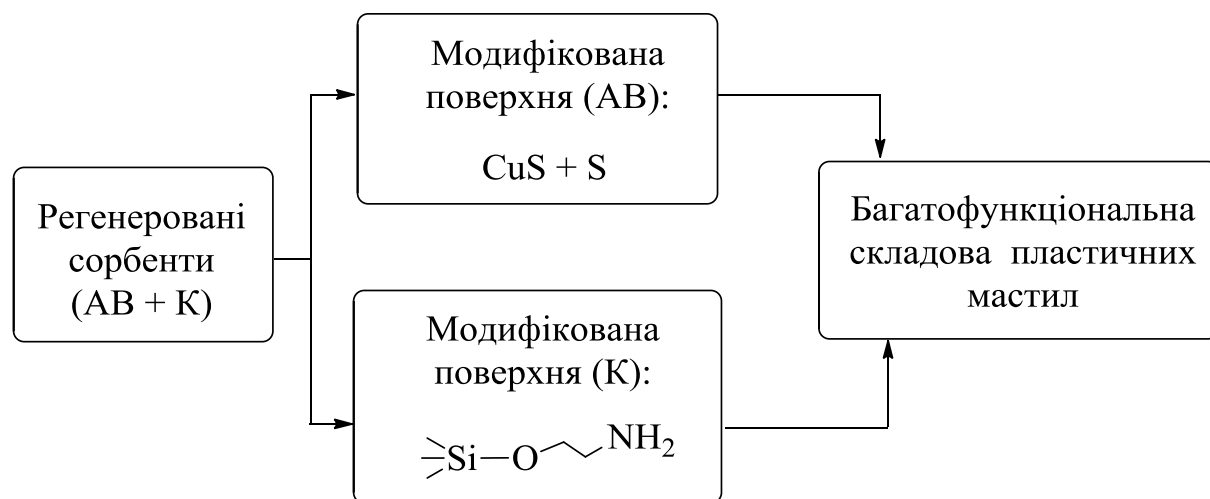


Рис. 4.4. Схема утворенням комплексної складової нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил

Прогнозовані триботехнічні властивості окремих компонентів розроблених нових карбон-сульфурвмісних ПМ наведено у табл. 4.3.



Таблиця 4.3

Триботехнічні властивості окремих складових розроблених  
карбон-сульфурвмісних пластичних мастил

Складова карбон-сульфурвмісних ПМ		Триботехнічні властивості
Модифікована поверхня сорбентів (AB + K)	поверхня (AB)	навантажувальні, протизношувальні, високотемпературні в інтервалі температур 120 °С...200 °С
	поверхня (K)	антикорозійні, загущувальні
Регеновані індустріальні оливи І-40А, МГЕ-46В		базова рідина
Олеїнова кислота		базова рідина
Консталинове мастило 1-13		протизношувальні; температурний інтервал –20 °С ... +110 °С
Борорганічна сполука		загущувальні, антикорозійні, антифрикційні
Додаток ТБА в оливі І-40А, 0,1 % мас.		протизношувальні, антифрикційні

#### 4.2.3. Дослідження триботехнічних властивостей карбон-сульфурвмісних мастильних композицій

Антифрикційні властивості мастильних композицій, які складаються із модифікованих сорбентів [(AB + CuS + S) + (K + MEA)] та інших функціональних складових (розділ 2, табл. 2.4) в трибологічній парі тертя «Ст-40Х (ДСТУ 7806/ГОСТ 4543) – АЛ 9 (ГОСТ 1583-93)» визначали на машині тертя типу СМЦ-2 (розділ 2, рис. 2.2), яка складалась із сталевого ролика, алюмінієвої колодки та системи навантаження пари тертя. Коефіцієнт тертя ( $f_{тр}$ ) при дії навантаження ( $P$ ) на досліджену пару «сталь – алюміній» визначали в ізотермічних умовах за різних швидкостей обертання  $\nu$  сталюого ролика. Як контрольний зразок використовували промислове мастило Консталин-1 (ГОСТ 1957-73), величину коефіцієнту тертя якого порівнювали з отриманими величинами коефіцієнту тертя для мастильних композицій ПМ-3, ПМ-7, ПМ-9.

В табл. 4.4 та на рис. 4.5 наведені дані щодо залежності коефіцієнта тертя від навантаження за швидкості обертання сталюого ролика 125 об/хв.

Таблиця 4.4

Вплив навантаження на антифрикційні властивості мастильних композицій  
серії ПМ в парі тертя «Ст-40Х – АЛ 9»

Навантаження $P$ , Н	Коефіцієнт тертя, $f_{тр}$			
	ПМ-1	ПМ-3	ПМ-7	ПМ-9
3	0,055	0,040	0,053	0,044
4	0,048	0,033	0,045	0,037
5	0,041	0,026	0,036	0,029
6	0,035	0,021	0,029	0,023
7	0,030	0,018	0,024	0,020
8	0,024	0,017	0,021	0,018
9	0,020	0,016	0,019	0,017

Наведені на рис. 4.5 дані вказують на те, що в дослідженому інтервалі робочих навантажень 4,0–8,5 Н мастильні композиції, до складу яких входить графіт марки ГС-1, як антифрикційна складова (мастильна композиція ПМ-3), або модифіковані сорбенти  $[(AB + CuS + S) + (K + MEA)]$  («псевдографіт», мастильні композиції ПМ-7, ПМ-9), переважають за антифрикційними властивостями промислове мастило Консталін-1 (мастильна композиція ПМ-1) в 1,25–1,45 рази. Порівняння антифрикційних властивостей мастильних композицій ПМ-3 та ПМ-9 в означеному раніше інтервалі робочих навантажень вказує на те, що композиція ПМ-3 має в 1,09–1,13 рази кращі властивості. На наш погляд, це може бути пов'язано з двократним перевищенням в складі композиції ПМ-3 дуже активного борорганічного додатку у порівнянні з композицією ПМ-9. Однак, незначна різниця отриманих показників коефіцієнта тертя  $\Delta f_{тр} = 0,04$  вказує на ефективність використання отриманого нами «псевдографіту» в нових карбон-сульфурвмісних мастилах, а також на можливість його використання як заміника промислового графіту марки ГС-1 в подібних мастильних композиціях. Крім того, необхідно зазначити, що при збільшенні навантаження для всіх досліджених мастильних композицій спостерігали зменшення коефіцієнта тертя, що також характерно для подібних трибологічних систем.

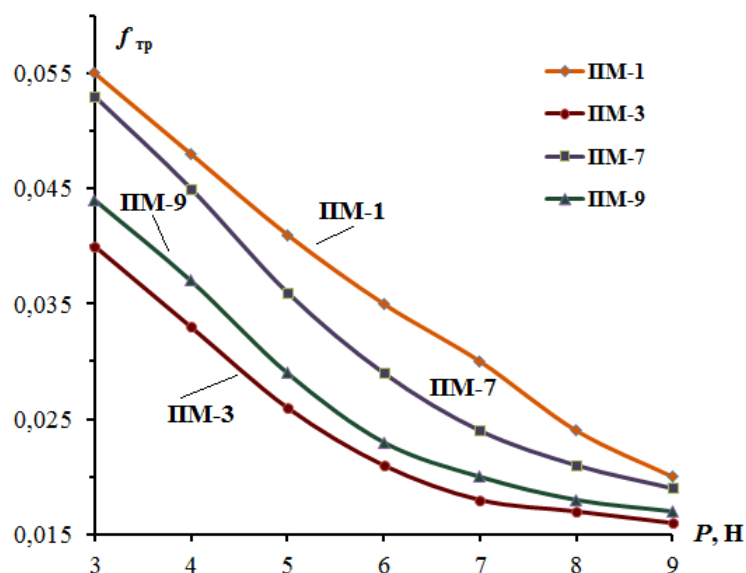


Рис. 4.5. Залежність коефіцієнта тертя від навантаження в парі тертя  
«Ст-40Х – АЛ 9» ( $\nu = 125$  об/хв)

Досліджені нами мастильні композиції серії ПМ використовуються, зазвичай, у низькошвидкісних парах тертя. У зв'язку з цим були проведені дослідження пари тертя «Ст-40Х – АЛ 9» при швидкості обертання сталюого ролика 200 об/хв. Результати, отримані при збільшенні швидкості обертання сталюого ролика в 1,6 рази, наведені в табл. 4.5 та на рис. 4.6.

Таблиця 4.5

Вплив навантаження на антифрикційні властивості мастильних композицій  
серії ПМ в парі тертя «Ст-40Х – АЛ 9»

Навантаження $P, \text{Н}$	Коефіцієнт тертя, $f_{\text{тр}}$			
	ПМ-1	ПМ-3	ПМ-7	ПМ-9
3	0,046	0,041	0,047	0,043
4	0,039	0,035	0,039	0,037
5	0,031	0,028	0,033	0,030
6	0,025	0,023	0,027	0,025
7	0,022	0,021	0,024	0,022
8	0,020	0,019	0,021	0,020
9	0,018	0,017	0,019	0,018

Нами встановлено, що при збільшенні швидкості обертання сталюого ролика загальна залежність коефіцієнта тертя від навантаження не змінюється,

тобто при збільшенні навантаження на пару тертя «сталь – алюміній» коефіцієнт тертя для всіх мастильних композицій зменшується.

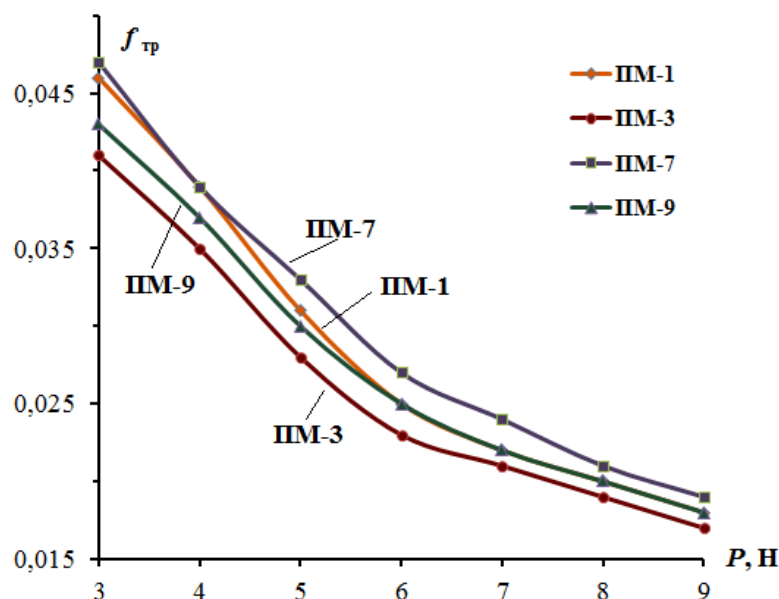


Рис. 4.6. Залежність коефіцієнта тертя від навантаження в парі тертя «Ст-40Х – АЛ 9» ( $\nu = 200$  об/хв)

Однак, лише для композиції ПМ-3 крива займає подібне положення відносно графічних залежностей для композицій ПМ-1, ПМ-7 та ПМ-9 (рис. 4.6). При цьому графічні залежності  $f_{\text{тр}} = f(P)$  для композицій ПМ-1 та ПМ-7, у порівнянні із наведеними на рис. 4.5, як би міняються місцями. Більше того, починаючи із навантаження 5,84 Н на пару тертя «сталь – алюміній», графічні залежності  $f_{\text{тр}} = f(P)$  (рис. 4.6) для композицій ПМ-1 та ПМ-9 майже повністю співпадають. Пояснити ці результати, ґрунтуючись лише на складах досліджених мастильних композицій, без проведення додаткових досліджень, на наш погляд, неможливо. Однак, не зважаючи на встановлені відмінності при дослідженні залежності  $f_{\text{тр}} = f(P)$  при збільшенні швидкості обертання сталюого ролика в 1,6 рази, можна констатувати, що мастильні композиції, до складу яких входить модифікований «псевдографіт», за своїми антифрикційними властивостями в інтервалі навантажень 6,0–9,0 Н співпадають з такими, що характеризують промислове мастило Консталін-1, і дещо поступаються композиції ПМ-3.

Для різної швидкості обертання сталюого ролика встановлені ряди зміни

коефіцієнта тертя (антифрикційної активності) для дослідженої пари тертя «Ст-40Х – АЛ 9» і мастильних композицій:

$$\text{ПМ-1} > \text{ПМ-7} > \text{ПМ-9} > \text{ПМ-3} \quad (\nu = 125 \text{ об/хв})$$

$$\text{ПМ-7} > \text{ПМ-1} \approx \text{ПМ-9} > \text{ПМ-3} \quad (\nu = 200 \text{ об/хв})$$

Таким чином, результати проведених досліджень антифрикційних властивостей розроблених мастильних композицій ПМ-3, ПМ-7, ПМ-9 у порівнянні з промисловим мастилом Консталін-1 (ПМ-1) вказують на ефективність їх використання у парі тертя «Ст-40Х – АЛ 9» та, відповідно, на можливість утилізації відпрацьованих сорбентів після комплексного очищення виробничих стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів.

#### 4.3. Висновки до четвертого розділу

1. Сорбційне очищення відпрацьованих індустріальних олив І-40А та МГЕ-46В з використанням регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К) дозволяє отримати регеновані оливи, що повністю придатні для їх використання як рідкої базової складової нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил.

2. Проведена порівняльна класифікація промислових пластичних мастил показала, що:

– Солідоли різної модифікації складаються із олив селективного очищення, загущених кальцієвими милами синтетичних жирних кислот ( $\text{C}_{20}$  і вище) та забезпечують робочий температурний інтервал від  $-30^\circ\text{C}$  до  $+65^\circ\text{C}$ ;

– Літоли, Фіоли різної модифікації складаються із нафтових олив в'язкістю  $60\text{--}75 \text{ мм}^2/\text{с}$ , загущених літієвим милом 12-гідроксистеаринової кислоти та забезпечують робочий температурний інтервал від  $-40^\circ\text{C}$  до  $+120^\circ\text{C}$ ;

– Агріноли, Азмоли різної модифікації складаються із нафтових або циліндрових олив, загущених натрієвими милами жирних кислот касторової оливи та забезпечують робочий температурний інтервал від  $-40^\circ\text{C}$  до  $+120^\circ\text{C}$ ;

– Графітоли, Силіколи різної модифікації складаються із силіційорганічних

рідких полімерних речовин, загущених силікагелем, графітом, графітом і молібден дисульфідом, та забезпечують робочий температурний інтервал від  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

– необхідні експлуатаційні властивості пластичних мастил забезпечуються їх складом, тобто в розглянутих групах чітко просліджується фундаментальна залежність «склад – властивості – використання»;

– пластичні мастила, що забезпечують високі навантажувальні та температурні властивості, повинні мати у своєму складі такі добавки або загущувачі: технічний графіт; силікагель;  $\text{MoS}_2$  або його аналоги, в нашому випадку  $\text{CuS}_2$ .

3. Дослідження модифікованого складу поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) показало, що:

– на матричній поверхні сорбуються купрум(II) сульфід та елементна сірка, які в процесі тертя можуть взаємодіяти з утворенням купрум(II) дисульфиду:



– сіланольні групи поверхні кізельгуру (Бекогур 200, Бекогур 3500) підлягають етерифікації моноетаноламіном («Боран») з утворенням сорбованих на поверхні оксиетиламініних фрагментів.

4. Досліджено триботехнічні властивості нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил. Показано, що розроблені пластичні мастила в 1,25–1,45 рази перевищують антифрикційні властивості промислового мастила Консталін-1. Встановлена можливість утилізації відпрацьованих сорбентів після комплексного очищення виробничих стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів у складі пластичних мастил.

5. Для досліджених мастил серії ПМ для різної швидкості обертання сталюого ролика встановлені такі ряди зміни коефіцієнта тертя:

$$\text{ПМ-1} > \text{ПМ-7} > \text{ПМ-9} > \text{ПМ-3} \quad (\nu = 125 \text{ об/хв})$$

$$\text{ПМ-7} > \text{ПМ-1} \approx \text{ПМ-9} > \text{ПМ-3} \quad (\nu = 200 \text{ об/хв})$$

Основні результати досліджень, що наведені в розділі 4, опубліковані в роботах [15, 16, 17, 26].

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Червінський Т. І. Регенерація відпрацьованих моторних мастил у присутності карбаміду / Т. І. Червінський, О. Б. Гринишин, Б. О. Корчак // Збірник наукових праць. – 2015. – Львів: Вид-во «Львівська політехніка». – С. 158–162.
2. Майборода С. Э. Целевые продукты переработки (утилизации) отработанных масел производителем смазочных материалов в Российской Федерации / С. Э. Майборода // Экологический вестник России. – 2013. – № 11. – С. 23–26.
3. Григоров А. Б. Техническое обслуживание транспортных машин и регенерация отработанных масел / А. Б. Григоров, И. С. Наглюк // Вісник СевНТУ: збірник наукових праць. Серія: Машинобудування та транспорт. – 2013. – Вип. 142. – С. 44–47.
4. Курмаев Р. Н. Выбор и обоснование метода утилизации отработанных масел на крупных промышленных предприятиях/ Р. Н. Курмаев, И. С. Глушанкова, Я. И. Вайсман // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. – 2016. – № 1. – С. 38–51.
5. Постанова Кабміну України № 1221 від 17.12.12, якою затверджено «Порядок збирання, видалення, знешкодження та утилізації відпрацьованих мастил (олив)».
6. Гриценко В. О. Применение микрофльтрации для регенерации отработанных моторных масел / В. О. Гриценко, Н. С. Орлов // ВИНТИ. Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2002. – № 16. – С. 10–16.
7. Сахибов Н. Б. Физико-химические основы регенерации отработанных промышленных масел природными сорбентами: автореф. дис. . . к.т.н., Институт химии им. В. И. Никитина АН Республ. Таджикистан / Н. Б. Сахибов. – Душанбе, 2012.
8. Филоненко В. Ю. Регенерация отработанных технических масел с использованием модифицированных природных глинистых сорбентов: автореф. дис. . . к.т.н., Липецкий государственный технический университет, РФ / В. Ю. Филоненко. – М., 2004.

9. Заматырина В. А. Метод очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов с использованием модифицированного органобентонита: автореф. дис. . . к.т.н. Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина, РФ / В. А. Заматырина. – Саратов, 2015.
10. Адсорбционная очистка отработанного трансформаторного масла с использованием промышленных монтмориллонитсодержащих сорбентов / Е. О. Коваль, М. С. Богомолов, Э. А. Майер, В. Г. Бандалетов // Изв. Томского политех. ун-та. – 2007. – Т. 310, № 3. – С. 86–89.
11. Хужакулов А. Ф. Адсорбционная очистка турбинного масла Тп-30 / А. Ф. Хужакулов, Б. Б. Тухтаев // Молодой ученый. – 2016. – № 2. – С. 252 – 254.
12. Шашкин П. И. Регенерация отработанных нефтяных масел / П. И. Шашкин, И. В. Брай. – М.: Химия, 1970. – 303 с.
13. Корчак Б. О. Термоокислювальна регенерація відпрацьованих індустриальних олив / Б. О. Корчак, Т. І. Червінський, О. Б. Гринишин // Вісник Нац. ун-та «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – № 841. – С. 102–107.
14. Полункін Е. В. Адсорбційне очищення турбінних олив за допомогою природних сорбентів – бентонітових глин / Е. В. Полункін, С. Н. Зубенко, Г. В. Корис // Вісник НАУ. – 2009. – №1. – С. 253–257.
15. Коріненко Б. В. Регенерація відпрацьованих індустриальних олив / Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, С. П. Прокопчук // Матеріали XLIX Науково-технічної конференції підрозділів Вінницького національного технічного університету (2020), Вінниця. – Вінниця: ВНТУ, 2020. – С. 1984–1986.
16. Дослідження адсорбційного очищення відпрацьованих індустриальних мастил / О. С. Худоярова, А. П. Ранський, О. В. Петров, О. А. Гуменчук // Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика: збірник наукових праць VI Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції,



- ВДПУ, Вінниця, Україна. – Випуск 6. – ТОВ «Твори», Вінниця, 2020. – С. 56–57.
- 17.Композиційні матеріали та консистентні мастила з підвищеними трибологічними властивостями / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, О. С. Худоярова, Р. Д. Крикливий // Проблеми довговічності матеріалів, покриттів та конструкцій: матеріали VI-ої Міжнародної конференції, 13-15 вересня 2018 р., Вінниця, Україна. – Частина 1. – ВНТУ, Вінниця, 2018. – С. 61–62.
  - 18.Спицын В. В. Подбор и применение пластичных смазок / В. В. Спицын. – М.: Химия, 1969. – 376 с.
  - 19.Ищук Ю. Л. Состав, структура и свойства пластических смазок / Ю. Л. Ищук. – К.: Наукова думка, 1996. – 520 с.
  - 20.Графит и его модификации – антифрикционный наполнитель пластичных смазок / И. А. Любинин, В. В. Мисюра, Н. П. Короткова, Е. А. Кравец // Вопросы химии и хим.технологии. – 2013. – № 3. – С. 121–129.
  - 21.Пат. 2139320 РФ, МКИ C10M 169/04. Смазочный материал для резьбовых соединений / Барыкин Н. П., Семенов В. И., Кильдибаева А. Х. Заявка № 98102001/04; Заявл. 09.02.1998; Оpubл. 10.10.1999; Бюл. № 28. – 4 с.
  22. Пат. 101240216 Китай, МКИ C10M117/04. Lithium-base lubricating grease composition with low-pressure oil-separating and low-storage oil-separating erformance / Xuejun Chen (Китай), Sheng Tan (Китай); Ordnance technology res inst o (Китай). – Заявка № 20081054575; Заявл. 29.02.2008; Оpubл. 13.08.2008. – 7 с.
  - 23.Пат. 2254361 РФ, МКИ C10M 125/00. Антифрикционный самосмазывающий материал / Мельников В. Г., Бельцова Е. А., Щипалов Ю. К. Заявка № 2003137338; Заявл. 24.12.2003; Оpubл. 20.06.2005; Бюл. № 17. – 5 с.
  - 24.Пат. 101445759 Китай, МКИ C10M125/20. Ultra high temperature lubricating grease and production method thereof / Jiang Zhang (Китай) Xiaojun Yang (Китай). – Заявка № 20081242852; Заявл. 24.12.2008; Оpubл. 03.06.2009. – 8 с.

25. Мисюра В. В. Разработка и исследование пластичных смазок с графитом или его модификациями: автореф. дис... к.т.н. Самарский государственный технический университет, РФ / В. В. Мисюра. – Самара, 2015. – 20 с.
26. Desulfurization of industrial water-alkaline solutions and receiving new plastic oils / Olga Khudoyarova, Olga Gordienko, Alina Blazhko, Tetiana Sydoruk, Anatoliy Ranskiy // *Journal of Ecological Engineering*. – 2020. – Vol. 21(6). – P. 61–66.
27. Extraction of heavy metal ions aqueous solutions of sulfurcontaining polymeric sorbents / A. V. Redinova, V. A. Grabel'nykh, E. P. Levanova, E. P. Korchevin // *Vestnik Ir STU [The Bulletin of Irkutsk State Technical University]*. – 2013. – No 1. – P. 113–116.
28. Лисичкин Г. В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ / Г. В. Лисичкин // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – № 4. – С. 52–59.
29. Аэросил. ТУ. ГОСТ 14922–77.
30. Киселев А. В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ / А. В. Киселев, В. И. Лыгин. – М.: Наука, 1972. – 459 с.
31. Инфракрасные спектры поглощения нанодисперсного кремнезема с органическими добавками / М. О. Савченко, О. П. Мысов, И. М. Черненко, В. Г. Олейников // *Праці Одеського політехнічного університету*. – 2014. – Вип. 2(44). – С. 185–190.
32. Побирченко О. В. Ингибиторы питтинговой коррозии для газового конденсата / О. В. Побирченко, А. П. Ранский, И. Г. Плошенко // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 1998. – № 1. – С. 11–12.
33. Фоменко О. Е. Модифицирование силикатных поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями / О. Е. Фоменко, Ф. Рёсснер // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9. – Вып. 5. – С. 633–642.
34. Большух Ю. Н. Высокодисперсные кремнеземы с бинарными аминотетильными и кремнийгидридметильными модифицирующими слоями /

- Ю. Н. Больбух // Наноструктурное материаловедение. – 2011. – № 2. – С. 44–62.
- 35.Чуйко О. О. Дослідження взаємодії моноетаноламіну з поверхнею кремнезему методом ІЧ-спектроскопії / О. О. Чуйко, О. О. Чуйко, В. А.Тьортих// Укр. Хім. журнал. – 1971. – Т. 37. – № 1. – С. 35–39.
- 36.Тертых В. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В. А. Тертых, Л. А. Белякова. – К.: Наукова думка, 1991. – 264 с.
- 37.Tsutsumi K. Studies of surface modification of solids. III. Reaction of silica with trifluoroethanol / K. Tsutsumi, H. Emori, H. Takahashi // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1975. – Vol. 48, No 10. – P. 2613–2617.
- 38.Azrak R. C. Study of alcohol-silica surface reactions via infrared spectroscopy / R. C Azrak., C.L. Angell // J. Phys. Chem. – 1973. – Vol. 77, No 26. – P. 3048–3052.

## РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСНОГО ОЧИЩЕННЯ  
ДОСЛІДЖЕНИХ ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ ВОД

5.1. Комплексна технологія регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру та їх використання для очищення технічної води виробництва безалкогольних напоїв

На основі результатів досліджень, отриманих в підрозділі 3.1 [1, 2], нами була розроблена принципова технологічна схема ділянки регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту  $(AB + K)$  та очищення промислової води виробництва безалкогольних напоїв, що наведена на рис. 5.1.

Робота першого ланцюга колекторів-змішувачів стосується регенерації відпрацьованого сорбенту  $(AB + K)_B$  після стадії очищення розчину цукрового сиропу в такій послідовності:  $P-1 \rightarrow P-2 \rightarrow P-3 \rightarrow P-4$ . В кожен із зазначених колекторів-змішувачів  $P-1 \div P-4$  із використанням вихідних ємностей  $E-1 \div E-4$  та відповідних дозаторів  $D-1 \div D-4$  завантажували розраховану кількість відпрацьованого вихідного сорбенту  $(AB + K)_B$  (колектор-змішувач  $P-1$ ) та частково регенованої суміші сорбентів  $(AB + K)_I \div (AB + K)_III$ :  $(AB + K)_I \rightarrow$  в  $P-2$ ;  $(AB + K)_II \rightarrow$  в  $P-3$ ;  $(AB + K)_III \rightarrow$  в  $P-4$ . В перший колектор-змішувач  $P-1$  добавляли воду для первинного відмивання відпрацьованого сорбенту  $(AB + K)_B$  від водорозчинних органічних сполук (цукор, глюкоза та ін.); в другий  $P-2$  – 1 % розчин  $NaOH$ ; в третій  $P-3$  – 4 % розчин  $HCl$ ; в четвертий  $P-4$  (контрольний) – воду для остаточного очищення регенованого сорбенту  $(AB + K)_IV$  від мінеральних солей. Послідовне переміщення кожної наступної більш чистої фракції сорбентів  $(AB + K)$  проводили за допомогою насосів  $H-1 \div H-4$  та відповідних фільтрів  $F-I \div F-4$ . Використання триступеневої технології регенерації відпрацьованих сорбентів дозволяє на 100 % відновити сорбційну ємність регенованої суміші  $(AB + K)_IV$ . При цьому необхідно зазначити, що лужний

фільтрат із колектору-змішувача Р-2 нейтралізується кислим фільтратом із колектору Р-3 до  $\text{pH} = 7$  та подається в систему технічної води підприємства.

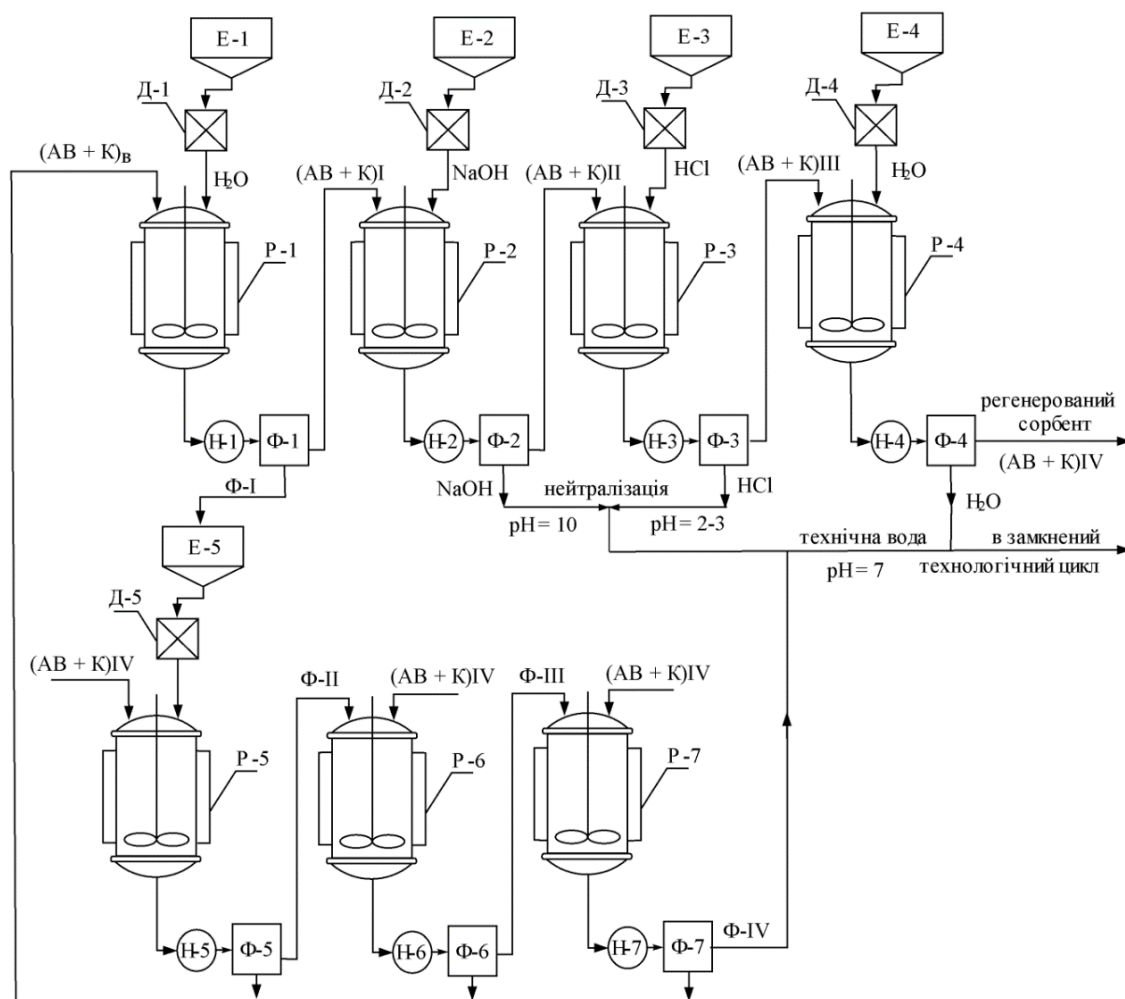


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема ділянки регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту  $(\text{AB} + \text{K})$  та очищення промислової води виробництва безалкогольних напоїв від органічних домішок: Р-1...Р-7 – колектори-змішувачі; Н-1...Н-7 – насоси; Ф-1...Ф-7 – фільтри; Д-1...Д-5 – дозатори; Е-1...Е-5 – ємності;  $(\text{AB} + \text{K})_{\text{В}}$  – відпрацьований сумішевий сорбент;  $(\text{AB} + \text{K})_{\text{I}} \dots (\text{AB} + \text{K})_{\text{III}}$  – сумішевий сорбент після I...III ступеня очищення;  $(\text{AB} + \text{K})_{\text{IV}}$  – регенований сумішевий сорбент; Ф-I – розчин після промивання водою відпрацьованого сумішевого сорбенту; Ф-II, Ф-III – розчини після колекторів-змішувачів Р-5, Р-6; Ф-IV – очищена вода

Роботу другого ланцюга колекторів-змішувачів очищення промислової води виробництва безалкогольних напоїв від органічних домішок можна подати в такій послідовності: Р-5→Р-6→Р-7. При цьому із ємності зберігання забрудненої води,

що підлягає очищенню Е-5, через дозатор Д-5 в колектор-змішувач Р-5 подається забруднена вода, яка підлягає триступеневому сорбційному очищенню при послідовному проходженні колекторів-змішувачів, який був наведений раніше. Робочим сорбентом є регенований, за раніше наведеним першим ланцюгом технологічних перетворень, сорбент (АВ + К)ІV. Послідовне переміщення кожного наступного більш чистого об'єму технічної води  $\Phi-1 \rightarrow \Phi-2 \rightarrow \Phi-3$  проводили за допомогою насосів Н-5÷Н-7 та відповідних фільтрів  $\Phi-5 \div \Phi-7$ . Використання такої триступеневої технології очищення промислової води виробництва безалкогольних напоїв за один технологічний цикл дозволило в 2,9 рази зменшити кількість цукру у воді, що підлягала очищенню. Необхідно відмітити, що технологічні операції першого та другого ланцюга взаємо пов'язані. Так, сорбент (АВ + К), який не відповідає технічним вимогам, із другого технологічного ланцюга переміщується в перший для його наступної регенерації.

З метою визначення матеріальних затрат на регенерацію відпрацьованого сорбенту нами розрахований матеріальний баланс регенерації 100 кг відпрацьованого сумішевого сорбенту (АВ + К) (табл. 5.1). Із наведених в табл. 5.1 даних матеріального балансу регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту можна зробити такі висновки:

- запропонована технологія регенерації відпрацьованого сорбенту (АВ + К) дозволяє на 100 % відновити його сорбційну ємність з виходом 98 %;
- значна кількість технічної води  $995 \text{ дм}^3$  ( $\sim 83 \%$ ), що при цьому використовується, подається на повторне сорбційне очищення з утворенням замкнутого технологічного циклу;
- технологічна вода містить невелику кількість не токсичних органічних та неорганічних забруднювачів;
- технологія регенерації суміші сорбентів (АВ + К) (рис. 5.1) включає типові хімічне обладнання та найбільш прості хімічні операції – розчинення, адсорбцію, перемішування та фільтрування.

Таблиця 5.1

Матеріальний баланс регенерації 100 кг відпрацьованого сумішевого сорбенту

Завантажено			Отримано		
Найменування	Маса, кг	Масова частка, %	Найменування	Маса, кг	Масова частка, %
1. Відпрацьований сумішевий сорбент	100,0	8,33	1. Регенований сумішевий сорбент	98,0	8,17
2. H <sub>2</sub> O	800,0	66,66	2. Вода, забруднена органічними та неорганічними речовинами:	1084,0	90,33
3. NaOH, 1 % мас. розчин, із них	100,0	8,33	– цукор та інші органічні речовини	0,5	0,04
– NaOH	1,0	0,08	– NaCl	1,46	0,12
– H <sub>2</sub> O	99,0	8,25			
4. HCl, 4 % мас. розчин, із них	100,0	8,33			
– HCl	4,0	0,33			
– H <sub>2</sub> O	96,0	8,00	3. Втрати	18,0	1,50
Всього	1200,0	100,0	Всього	1200,0	100,0

5.2. Комплексна технологія сорбційного очищення промислових вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів та техніко-економічне обґрунтування виробництва пластичних масил з використанням вилучених компонентів

Робота принципової технологічної схеми ділянки очищення промислової води від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів, регенерації відпрацьованої індустриальної оливи І-40А та виробництва пластичних масил (рис. 5.2) ґрунтується на результатах досліджень, що наведені у підрозділах 3.4, 4.1, 4.2 даної роботи [3–9].

Робота третьої лінії колекторів-змішувачів у послідовності P-1→P-2→P-3 стосувалась сорбційного очищення сульфідно-лужних розчинів від  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів, а робота колектору-змішувача P-4 – отримання модифікованої суміші сорбентів (AB + K + CuS + S). В кожен із зазначених колекторів-змішувачів P-1÷P-3 із використанням ємності Е-2 для регенованого сорбенту (AB + K)IV, а також

ємності E-1 для вихідного сульфідно-лужного розчину та відповідних дозаторів Д-1, Д-2 завантажували розраховану кількість сорбенту. Реакційну суміш перемішували та за допомогою насосів Н-1÷Н-3 та відповідних фільтрів Ф-1÷Ф-3 подавали модифіковану суміш ( $AB + K + Na_2S$ ) через ємність E-4 та дозатор Д-3 в колектор-змішувач Р-4. Додаванням із ємності E-5 через дозатор Д-4 промивних вод гальванічного міднення та розрахованої кількості модифікованого сорбенту ( $AB + K + Na_2S$ ), перемішуванням реакційної маси в колекторі-змішувачі Р-4 було отримано модифіковану суміш сорбентів ( $AB + K + CuS + S$ ).

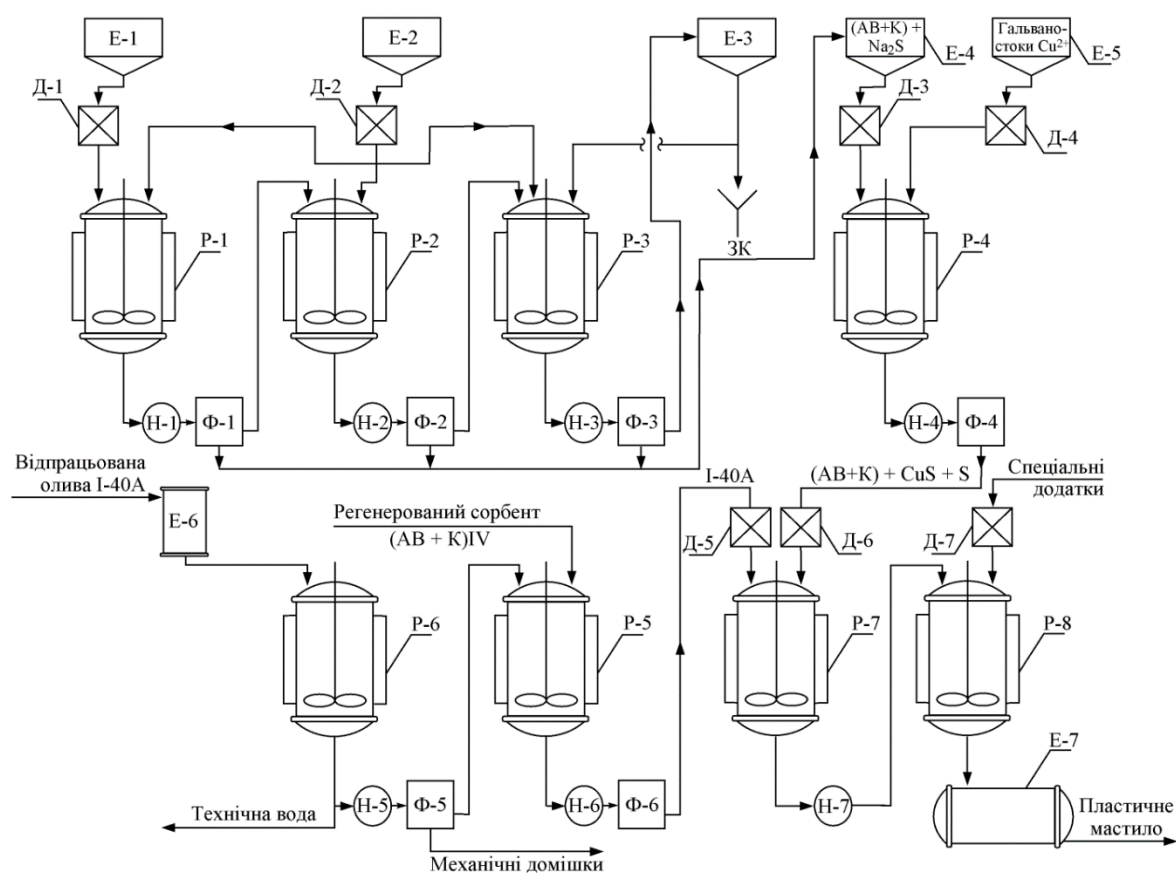


Рис. 5.2. Комплексна технологічна схема ділянки очищення промислової води від  $Cu^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^-$ -іонів, регенерації відпрацьованих індустріальних олив та виробництва пластичних мастил: Р-1...Р-5 – колектори-змішувачі; Р-7, Р-8 – диспергатори отримання пластичного мастила; Е-1...Е-6 – ємності для робочих розчинів та вихідних сполук; Е-7 – ємність для готової продукції ПМ; Д-1...Д-7 – дозатори для рідких та сипучих продуктів; Н-1...Н-7 – насоси; Ф-1...Ф-6 – фільтри



Робота четвертої лінії колекторів-змішувачів Р-6, Р-5 стосувалась сорбційної регенерації індустриальної оливи І-40А та одержання в диспергаторах-змішувачах Р-7, Р-8 пластичного мастила серії ПМ. Для цього відпрацьовану оливу І-40 А із ємності Е-6 подавали в диспергатор-змішувач Р-6, перемішували, при необхідності підігрівали до 50–60 °С, відстоювали та відділяли від води та механічних домішок. В колектор-змішувач Р-5 подавали очищену від води та механічних домішок оливу І-40А, а також розраховану кількість сорбенту  $(AB + K)_{IV}$  із першої лінії очищення (регенерації) відпрацьованої суміші сорбентів  $(AB + K)_B$  (рис. 5.1). Очищену від продуктів окиснення та освітлену індустриальну оливу І-40А через дозатор Д-5 та модифіковану суміш сорбентів  $(AB + K + CuS + S)$  через дозатор Д-6 подавали в диспергатор-змішувач Р-7. Гомогенізовану суміш складових пластичних мастил із диспергатора Р-7 насосом Н-7 подавали в диспергатор-змішувач Р-8, через дозатор Д-7 добавляли інші спеціальні добавки пластичного мастила серії ПМ та проводили заключну гомогенізацію до утворення стійкої пластичної маси. Готові до використання пластичні мастила збирали в ємності Е-7.

Грунтуючись на задачах дисертаційної роботи, вважали за доцільне визначити матеріальні затрати на виробництво 1000 кг пластичного мастила ПМ-9 (табл. 5.2).

*Техніко-економічне обґрунтування* виробництва пластичних мастил серії ПМ проводили порівнюючи собівартість виробленої 1 т пластичних мастил серії ПМ з вартістю товарного мастила Консталін-1 (ГОСТ 1957-73) станом на 01.09.2019.

Загальна інформація. Виробництво ПМ проводили на ділянці очищення промислової води від  $Cu^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^-$ -іонів та регенерації відпрацьованої індустриальної оливи І-40А з використанням диспергатора-змішувача Р-8 (рис. 5.2). При цьому:

- *технічні операції*, які були задіяні – перемішування/диспергування та ручне фасування готової продукції в металеву тару;

– *основне апаратурне оформлення* – два реактори з редуктором, електроприводом та механічною рамною мішалкою,  $V_{\text{реакт.}} = 1,6 \text{ м}^3$  (виробник ФОП «Промоборудмет», м. Маріуполь);

– *графік роботи*: двозмінний робочий день: перша зміна 8.00–15.00; друга зміна 15.00–22.00. Кількість робочих днів – 210 за рік, або річний фонд робочого часу:  $14 \times 210 = 2940 \text{ год/рік}$ ;

– *кількість робітників*: 1 зміна – 4 (начальник цеху, два апаратника, різноробочий-пакувальник); 2 зміна – так само;

– *добова потужність виробництва*: 2 т/добу (240 т/рік).

Таблиця 5.2

Матеріальний баланс виробництва 1000 кг пластичного мастила ПМ-9

Завантажено			Отримано		
Найменування	Маса, кг	Масова частка, %	Найменування	Маса, кг	Масова частка, %
1. Мастило Консталін-1	300,0	30,0	1. Пластичне мастило ПМ-9	940,0	94,0
2. Індустріальна олива І-40А	100,0	10,0	2. Втрати *	60,0	6,0
3. Борорганічний додаток «Боран», із них:	100,0	10,0			
– моноетаноламін	50,0	5,0			
– борна кислота	50,0	5,0			
4. Олеїнова кислота	100,0	10,0			
5. «Псевдографіт» – модифікований сумішевий сорбент (АВ + К + CuS + S)	400,0	40,0			
Всього	1000,0	100,0	Всього	1000,0	100,0

Примітка: \* суттєві втрати пов'язані із недосконалістю ручного фасування готової продукції у металеву тару.

Економічний ефект  $E_{\text{ПМ}}$  при отриманні пластичних мастил серії ПМ розраховували за формулою:

$$E_{\text{ПМ}} = B_{\text{ТПМ}} - B_{\text{ПМВІО}}, \quad (5.1)$$

де  $B_{\text{ПМ}}$  – вартість товарного пластичного мастила Консталін-1 (92235,30 грн за 1 т).

$B_{\text{ПМВІО}}$  – вартість ПМ на основі регеноерованої індустріальної оливи, грн.

В свою чергу  $B_{\text{ПМВІО}}$  розраховували за формулою:

$$B_{\text{ПМВІО}} = B_{\text{ОБ}} + B_{\text{КПМ}} + C_{\text{ОПМ}}, \quad (5.2)$$

де  $B_{\text{ОБ}}$  – вартість обладнання ( $2 \times 190000 = 380000$  грн);

$B_{\text{КПМ}}$  – вартість компонентів для приготування ПМ (42340 грн за 1 т, згідно з табл. 5.3);

$C_{\text{ОПМ}}$  – собівартість отримання ПМ, грн.

Собівартість отримання ПМ  $C_{\text{ОПМ}}$  розраховували за формулою:

$$C_{\text{ОПМ}} = 3П + СВ + B_{\text{УОБ}} + АОВФ + B_{\text{ІН}}, \quad (5.3)$$

де  $3П$  – сумарна заробітна плата робітників, грн.;

$СВ$  – страхові внески (відрахування), грн.;

$B_{\text{УОБ}}$  – витрати на утримання обладнання, грн.;

$АОВФ$  – амортизація основних виробничих фондів, грн.;

$B_{\text{ІН}}$  – інші витрати, грн.

Таблиця 5.3

Вартість вихідних компонентів при виробництві ПМ на 1т

Складові компоненти, %	Ціна, грн/кг	Кількість, кг	Ціна, грн
Мастило Консталін-1	62,5	300,0	18750,0
Регенорована індустріальна олива І-40 А (середовище)	43,9	100,0	4390,0
Борорганічний додаток «Боран»:			
Борна кислота	32,0	25,0	800,0
Моноетаноламін	96,0	75,0	7200,0
Олеїнова кислота (загущувач)	80,0	100,0	8000,0
«Псевдографіт» (АВ + К + CuS + S) (диспергуючий додаток)	8,00	400,0	3200,0
Всього		1000,0	42340,0

Сумарну заробітну плату робітників  $ЗП$  розраховували за формулою:

$$ЗП = N \cdot C_{\text{сеп}} \cdot T, \quad (5.4)$$

де  $N$  – кількість робітників;

$C_{\text{сеп}}$  – середня часова тарифна ставка (апаратчик, пакувальник – 97,4 грн/год, начальник цеху – 129,87 грн/год);

$T$  – річний фонд робочого часу, год.

$$ЗП = 3 \times 97,4 \times 2940 + 1 \times 129,87 \times 2940 = 1240885,8 \text{ грн}$$

Відрахування з фонду заробітної плати (страхові внески)  $СВ$  розраховували за формулою:

$$СВ = ЗП \cdot П, \quad (5.5)$$

де  $П$  – процент відрахувань, % (21 %).

$$СВ = 1240885,8 \times 0,21 = 260586,018 \text{ грн}$$

Витрати на утримання обладнання  $B_{\text{УОБ}}$  розраховували за формулою:

$$B_{\text{УОБ}} = B_{\text{ОБ}} \cdot 0,1 \quad (5.6)$$

$$B_{\text{УОБ}} = 380000 \times 0,1 = 38000 \text{ грн}$$

Інші витрати  $B_{\text{ІН}}$  розраховували за формулою:

$$B_{\text{ІН}} = ЗП \cdot 0,03 \quad (5.7)$$

$$B_{\text{ІН}} = 1240885,8 \times 0,03 = 37226,57 \text{ грн}$$

Амортизацію основних виробничих фондів  $АОВФ$  розраховували за формулою:

$$АОВФ = B_{\text{ОБ}} \cdot H_{\text{АВ}} / 100, \quad (5.8)$$

де  $H_{\text{АВ}}$  – норма амортизаційних відрахунків, %.

Норму амортизаційних відрахунків  $H_{\text{АВ}}$  розраховували за формулою:

$$H_{\text{АВ}} = 100/n, \quad (5.9)$$

де  $n$  – термін експлуатації виробничих фондів, роки (10 років).

$$H_{\text{АВ}} = 100 : 10 = 10 \%$$

$$АОВФ = 380000 \times 10 : 100 = 38000 \text{ грн}$$

Тоді за формулами (5.3), (5.2) та (5.1) отримали

$$C_{\text{ОПМ}} = 1240885,8 + 260586,018 + 38000 + 38000 + 37226,57 = 1614698,39 \text{ грн}$$

$$B_{\text{ПМВІО}} = 380000 + 10161600 + 1614698,39 = 12156298,39 \text{ грн}$$

$$E_{\text{ПМ}} = 92235,30 \times 240 - 42340 \times 240 = 9980173,61 \text{ грн на 240 т ПМ-9.}$$

Економічний ефект на 1 т ПМ-9 становить 41584 грн.

Термін окупності  $TO$  розраховували за формулою:

$$TO = B_{\text{ПМВІО}} : E_{\text{ПМ}}, \quad (5.10)$$

$$TO = 12156298,39 : 9980173,61 = 1,22 \text{ роки.}$$

### 5.3. Висновки до п'ятого розділу

1. Розроблено принципову технологічну схему ділянки регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) та очищення промислової води виробництва безалкогольних напоїв від органічних домішок, яка може бути успішно використана на практиці для регенерації сумішевого сорбенту (AB + K) та повторного використання очищеної води в замкнених технологічних циклах.

2. Розроблено принципову технологічну схему ділянки очищення промислової води від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів, регенерації відпрацьованих індустриальних олив та виробництва пластичних мастил, яка може бути успішно використана на практиці як для очищення промислової води від токсичних забруднювачів, так і для виробництва конкурентоспроможної технічної продукції у вигляді пластичних мастил спеціального призначення.

3. Проведено техніко-економічне обґрунтування доцільності виробництва пластичних мастил спеціального призначення з використанням модифікованого сумішевого сорбенту (AB + K + CuS + S). Розраховано, що економічний ефект при виробництві 1 т пластичного мастила серії ПМ складає 41584 грн.

Основні результати досліджень, що наведені в розділі 5, опубліковані в роботах [2, 4, 5, 10].

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Патент 134391 Україна <sup>(51)</sup> МПК C01B 32/30, C01B 32/36, B01J 20/34. Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру від органічних забруднювачів / Ранський А. П., Худоярова О. С., Гордієнко О. А., Крикливий Р. Д., Тітов Т. С.; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u 201812909; заявл. 26.12.2018; опубл. 10.05.2019. Бюл. № 9. – 3 с.
2. Regeneration of Sorbents Mixture After the Purification of Recycled Water in Production of Soft Drinks / A. P. Ranskiy, O. S. Khudoyarova, O. A. Gordienko et al // J. Water Chem. Technol. – 2019. – Vol. 41, № 5. – P. 318–321. <https://doi.org/10.3103/S1063455X19050084>.
3. Композиційні матеріали та консистентні мастила з підвищеними трибологічними властивостями / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, О. С. Худоярова, Р. Д. Крикливий // Проблеми довговічності матеріалів, покриттів та конструкцій: матеріали VI-ої Міжнародної конференції, 13-15 вересня 2018 р., Вінниця, Україна. – Частина 1. – ВНТУ, Вінниця, 2018. – С. 61–62.
4. Десульфуризація промислових водно-лужних розчинів та отримання нових пластичних мастил / О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, А. В. Блажко, Т. І. Панченко, А. П. Ранський // Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг: матеріали 3-ї міжнародної науково-практичної конференції, 23-25 жовтня 2019 р., Львів, Україна. – Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2019. – С. 318–319.
5. Adsorptive desulfurization of sewage of industrial production / Olga Khudoyarova, Olga Gordienko, Tetiana Sydoruk, Taras Titov, Roman Petruk, Serhii Prokopchuk // Environmental problems. – 2020. – V. 5, No 2. – P.102–106.
6. Модифікація поверхні сумішних сорбентів сульфід-іонами для очищення гальванічних промивних вод процесу міднення / О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. І. Сидорук, Т. С. Тітов, А. П. Ранський // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний

інститут імені Ігоря Сікорського». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2020. – № 2 (19). – С. 36–46.  
<https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2020.208054>.

7. Adsorptive regeneration of waste industrial oils/ O. Khudoyarova, O. Gordienko, T. Titov, A. Ranskiy, A. Dykha // Problems of tribology. – 2020. – V. 25, No 2/96. – P.19–24.
8. Коріненко Б. В. Регенерація відпрацьованих індустриальних олив / Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, С. П. Прокопчук // Матеріали XLIX Науково-технічної конференції підрозділів Вінницького національного технічного університету (2020), Вінниця. – Вінниця: ВНТУ, 2020. – С. 1984–1986.
9. Дослідження адсорбційного очищення відпрацьованих індустриальних мастил / О. С. Худоярова, А. П. Ранський, О. В. Петров, О. А. Гуменчук // Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика: збірник наукових праць VI Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, ВДПУ, Вінниця, Україна. – Випуск 6. – ТОВ «Твори», Вінниця, 2020. – С. 56–57.
10. Особливості комплексного водоочищення промислових стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  іонів сорбційним методом / А. П. Ранський, О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Р. Д. Крикливий // Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку: збірник наукових праць II Міжнародної науково-практичної (дистанційної) конференції – Вінниця: ВДПУ, 2020. – С. 165–168.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливе науково-практичне завдання комплексного очищення промислових стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K), що дозволяє зробити такі висновки:

1. Досліджено регенерацію відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) виробництва безалкогольних напоїв у гідродинамічному режимі ( $n = 200$  об/хв) від органічних домішок шляхом його оброблення 1,25 % розчином NaOH або послідовного оброблення 1 % розчином NaOH та 4 % розчином HCl з відновленням сорбційної ємності (AB + K) до 96,7–100 %.

2. Розроблена принципова технологічна схема триступеневої адсорбційної установки для очищення промислових водних розчинів та повторного їх використання в замкнених технологічних циклах виробництва безалкогольних напоїв. Показано, що за один цикл вміст цукру, як основного забруднювача технічної води, зменшується в 2,9 рази, що вказує на ефективність розробленої технології.

3. Досліджено адсорбційне очищення сульфідно-лужних розчинів від  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів на регенованому сумішевому сорбенті (AB + K). Показано, що при співвідношенні розчин : (AB + K) = 100 : 40 за кімнатної температури 20–25 °C і часу експозиції 24 години ступінь вилучення загальної сірки ( $S_{\text{заг}}$ ) із розчинів складає 96,6 %.

4. Запропоновано принципову технологічну схему триступеневої адсорбційної установки знесірчення сірковмісних стічних вод промислових виробництв. Встановлено, що після третього реактора знесірчення, що працює в гідродинамічному режимі ( $n = 350$  об/хв) за кімнатної температури 20–25 °C протягом 45–60 хв ступінь вилучення загальної сірки ( $S_{\text{заг}}$ ) із досліджених розчинів складає 92,6 %.

5. Досліджено очищення промивних стічних вод міднення від купрум(II)-іонів сорбційним методом з використанням регенованого сумішевого сорбенту



(AB + K). Встановлено, що ступінь вилучення купрум(II)-іонів із досліджених розчинів складає лише 23,3 %, тобто без додаткового активування (модифікації) матричної поверхні сорбенту (AB + K) використання даного методу не доцільне.

6. Досліджено модифікування матричної поверхні (AB + K) методом А ( $\text{Cu}^{2+}$ ) та методом Б ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ) з наступним їх використанням при комплексному очищенні промислових стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів. Показано, що проходження топохімічних реакцій на матриці з утворенням CuS та елементної сірки за методом Б забезпечує ступінь вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у 83,2 %, тоді як за методом А лише 23,3 %.

7. Сучасними фізико-хімічними методами (ІЧ-спектроскопія дифузного відбиття, рентгенофазовий аналіз) досліджено послідовність взаємодії  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів на матричній поверхні сорбенту (AB + K), що дозволило запропонувати різні механізми утворення кінцевого купрум(II) сульфідів: за методом А утворюється координований центр  $\text{CuO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , який диспропорціонує до купрум(II) сульфідів і елементної сірки ( $E = 23,3 \%$ ); за методом Б утворюється координований центр  $\text{CuS}_2(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , який диспропорціонує до купрум(II) сульфідів і елементної сірки ( $E = 83,2 \%$ ).

8. Запропоновано принципову технологічну схему регенерації відпрацьованих індустріальних олив I-40A та MGE-46B з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K). Показано, що регеновані індустріальні оливи за основними фізико-хімічними показниками відповідають товарним оливам цього класу та можуть частково або повністю використовуватись за цільовим призначенням.

9. Розроблено комплексну технологію водоочищення промислових стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів сорбційним методом з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K), що складається із розроблених локальних систем очищення водних розчинів виробництва безалкогольних напоїв (цикл І); промивних стічних вод електрохімічного міднення (цикл ІІ); сульфідно-лужних розчинів та регенованих індустріальних олив (комбінований цикл ІІІ) з отриманням кінцевих пластичних мастил спеціального призначення.

## Додаток А

## Список публікацій за темою дисертації

*Роботи, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Regeneration of Sorbents Mixture After the Purification of Recycled Water in Production of Soft Drinks / A. P. Ranskiy, **O. S. Khudoyarova**, O. A. Gordienko, T. S. Titov, R. D. Kryklyvyi // J. Water Chem. Technol. – 2019. – Vol. 41, № 5. – P. 318–321. (Web of Science Core Collection). *Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, оброблення результатів дослідження, участь у написанні статті.*
2. Desulfurization of industrial water-alkaline solutions and receiving new plastic oils / **Olga Khudoyarova**, Olga Gordienko, Alina Blazhko, Tetiana Sydoruk, Anatoliy Ranskiy // Journal of Ecological Engineering. – 2020. – Vol. 21(6). – P. 61–66. (Іноземне видання. SCOPUS та Web of Science Core Collection). *Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, оброблення результатів дослідження, участь у написанні статті.*
3. Знесірчення промислових сульфідно-лужних розчинів сумішевими сорбентами / **О. С. Худоярова**, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Р. Д. Крикливий // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2020. – № 1 (148). – С. 13–22. (Index Copernicus, Google Scholar). *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, виконання експериментальних досліджень, оброблення результатів дослідження.*
4. Adsorptive regeneration of waste industrial oils / **O. Khudoyarova**, O. Gordienko, T. Titov, A. Ranskiy, A. Dykha // Problems of tribology. – 2020. – Vol. 25, № 2/96. – P. 19–24. (Index Copernicus, Google Scholar). *Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів дослідження.*
5. Adsorptive desulfurization of sewage of industrial production / **Olga Khudoyarova**, Olga Gordienko, Tetiana Sydoruk, Taras Titov, Roman Petruk, Serhii Prokopchuk // Environmental problems. – 2020. – Vol. 5, № 2. – P. 102–106. (Index Copernicus, Google Scholar). *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних*

*джерел, виконання експериментальних досліджень, аналіз результатів дослідження.*

6. Модифікація поверхні сумішних сорбентів сульфід-іонами для очищення гальванічних промивних вод процесу міднення / **О. С. Худоярова**, О. А. Гордієнко, Т. І. Сидорук, Т. С. Тітов, А. П. Ранський // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2020. – № 2 (19). – С. 36–46. (Google Scholar). *Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, аналіз отриманих даних, участь у написанні статті.*

7. Патент 134391 Україна <sup>(51)</sup> МПК C01B 32/30, C01B 32/36, B01J 20/34. Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру від органічних забруднювачів / Ранський А. П., **Худоярова О. С.**, Гордієнко О. А., Крикливий Р. Д., Тітов Т. С.; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201812909; заявл. 26.12.2018; опубл. 10.05.2019, Бюл. № 9. *Особистий внесок здобувача – пошук патентної літератури, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні.*

8. Патент 139177 Україна <sup>(51)</sup> МПК C01B17/22, C01B17/16. Спосіб очищення промислової стічної води від сульфід- і гідросульфід-іонів / Ранський А. П., **Худоярова О. С.**, Гордієнко О. А., Тітов Т. С., Церклевич Д. Р., Коріненко Б. В.; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u2019 06138; заявлено 03.06.2019; опубл. 26.12.2019, Бюл. № 24. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні, написання патенту.*

*Роботи, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

9. Ранський А. П. Комбіноване реагентне вилучення катіонів металів із промивних вод гальванічних виробництв / А. П. Ранський, **О. С. Худоярова**, Р. Д. Крикливий // Стратегії інноваційного розвитку природничих дисциплін: досвід, проблеми та перспективи: збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, 22 березня 2018 р., Кропивницький, Україна. – Кропивницький: ЦУДПУ ім. В. Винниченка, 2018. – С. 142–143. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.*

10. Композиційні матеріали та консистентні мастила з підвищеними трибологічними властивостями / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, **О. С. Худоярова**, Р. Д. Крикливий // Проблеми довговічності матеріалів, покриттів та конструкцій: матеріали VI Міжнародної конференції, 13-15 вересня 2018 р., Вінниця, Україна. – Частина 1. – Вінниця: ВНТУ, 2018. – С. 61–62. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.*

11. Регенерація суміші сорбентів виробництва безалкогольних напоїв / **О. С. Худоярова**, Р. Д. Крикливий, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов // XII Менделєєвські читання: збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції, 27-28 лютого 2019 р., Полтава, Україна. – Полтава: ПНПУ ім. В. Г. Короленка, 2019. – С. 30–32. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.*

12. **Худоярова О. С.** Визначення сульфід- і гідросульфід-іонів в промисловій стічній воді / О. С. Худоярова, Д. Р. Церклевич // Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика: збірник наукових праць V Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, ВДПУ, Вінниця, Україна. – Випуск 5. – Вінниця: ТОВ «Твори», 2019. – С. 69–71. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.*

13. Десульфуризація промислових водно-лужних розчинів та отримання нових пластичних мастил / **О. С. Худоярова**, О. А. Гордієнко, А. В. Блажко, Т. І. Панченко, А. П. Ранський // Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг: матеріали 3-ї міжнародної науково-практичної конференції, 23-25 жовтня 2019 р., Львів, Україна. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2019. – С. 318–319. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.*

14. Оптимізація очищення водного цукрового сиропу регенерацією суміші сорбентів / **О. С. Худоярова**, А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Р. Д. Крикливий // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2020): збірник тез доповідей III Міжнародної (XIII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 25-27 березня 2020 р., Вінниця, Україна. – Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2020. – С. 145. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.*

15. Коріненко Б. В. Регенерація відпрацьованих індустриальних олив / Б. В. Коріненко, **О. С. Худоярова**, С. П. Прокопчук // Матеріали XLIX Науково-технічної конференції підрозділів Вінницького національного технічного університету, 18-29 травня 2020 р., Вінниця, Україна. – Вінниця: ВНТУ, 2020. – С. 1984–1986. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.*

16. Дослідження адсорбційного очищення відпрацьованих індустриальних мастил / **О. С. Худоярова**, А. П. Ранський, О. В. Петров, О. А. Гуменчук // Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика: збірник наукових праць VI Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, ВДПУ, Вінниця, Україна. – Випуск 6. – Вінниця: ТОВ «Твори», 2020. – С. 56–57. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.*

17. Особливості комплексного водоочищення промислових стічних вод від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ -іонів сорбційним методом / А. П. Ранський, **О. С. Худоярова**, О. А. Гордієнко, Р. Д. Крикливий // Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку: збірник наукових праць II Міжнародної науково-практичної (дистанційної) конференції – Вінниця: ВДПУ, 2020. – С. 165–168. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.*

## Додаток Б

## Результати статистичної обробки даних елементного аналізу

Таблиця Б.1

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення адсорбційної  
ємності сумішевого сорбенту (АВ + К)

Одиничні результати $x_i$ , %			Середнє значення $\bar{x}$ , %	Довірчий інтервал $\delta$ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$ , %
87,03	86,50	87,60	87,03	0,55	$87,03 \pm 0,55$
90,30	89,90	90,70	90,30	0,40	$90,30 \pm 0,40$
96,70	96,40	97,00	96,70	0,30	$96,70 \pm 0,30$
99,96	99,90	100,00	99,96	0,06	$99,96 \pm 0,06$
81,80	81,60	82,00	81,80	0,20	$81,80 \pm 0,20$
83,80	83,60	84,00	83,80	0,20	$83,80 \pm 0,20$
84,00	83,50	84,50	84,00	0,50	$84,00 \pm 0,50$
87,00	86,40	87,60	87,00	0,60	$87,00 \pm 0,60$
100,00	99,90	100,10	100,00	0,10	$100,00 \pm 0,10$
58,00	57,50	58,50	58,00	0,50	$58,00 \pm 0,50$

Таблиця Б.2

Результати статистичної обробки даних аналізу на вміст купруму(II)

Одиничні результати $x_i$ , мг/дм <sup>3</sup>			Середнє значення $\bar{x}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Довірчий інтервал $\delta$ , мг/дм <sup>3</sup>	Результат $\bar{x} \pm \delta$ , мг/дм <sup>3</sup>
1,46	1,45	1,42	1,44	0,02	$1,44 \pm 0,02$
9,42	9,41	9,38	9,40	0,02	$9,40 \pm 0,02$
26,90	26,90	26,91	26,91	0,01	$26,91 \pm 0,01$
44,00	44,30	44,10	44,13	0,15	$44,13 \pm 0,15$
115,10	114,80	115,20	115,03	0,20	$115,03 \pm 0,20$
210,00	209,90	209,50	209,80	0,26	$209,80 \pm 0,26$

Таблиця Б.3

Результати статистичної обробки даних аналізу на вміст загальної сірки

Одиничні результати $x_i$ , моль/дм <sup>3</sup>			Середнє значення $\bar{x}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Довірчий інтервал $\delta$ , моль/дм <sup>3</sup>	Результат $\bar{x} \pm \delta$ , моль/дм <sup>3</sup>
0,90	0,94	0,92	0,92	0,020	0,92 $\pm$ 0,02
0,89	0,92	0,92	0,91	0,017	0,91 $\pm$ 0,02
0,85	0,88	0,86	0,86	0,015	0,86 $\pm$ 0,02
0,85	0,84	0,83	0,84	0,010	0,84 $\pm$ 0,01
0,65	0,64	0,66	0,65	0,010	0,65 $\pm$ 0,01
0,22	0,23	0,21	0,22	0,010	0,22 $\pm$ 0,01
0,17	0,17	0,15	0,16	0,011	0,16 $\pm$ 0,01
0,09	0,10	0,11	0,10	0,010	0,10 $\pm$ 0,01
0,06	0,07	0,05	0,06	0,010	0,06 $\pm$ 0,01
0,04	0,05	0,03	0,04	0,010	0,04 $\pm$ 0,01
0,99	1,01	0,98	0,99	0,015	0,99 $\pm$ 0,02
0,96	0,95	0,94	0,95	0,010	0,95 $\pm$ 0,01
0,68	0,68	0,65	0,67	0,017	0,67 $\pm$ 0,02
0,33	0,35	0,34	0,34	0,010	0,34 $\pm$ 0,01
0,24	0,25	0,29	0,26	0,026	0,26 $\pm$ 0,03
0,18	0,17	0,16	0,17	0,010	0,17 $\pm$ 0,01
0,07	0,10	0,10	0,09	0,017	0,09 $\pm$ 0,02
0,06	0,07	0,08	0,07	0,010	0,07 $\pm$ 0,01

Таблиця Б.4

Результати статистичної обробки даних аналізу на вміст цукру

Одиничні результати $x_i$ , %			Середнє значення $\bar{x}$ , %	Довірчий інтервал $\delta$ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$ , %
0,061	0,055	0,064	0,060	0,005	0,060 $\pm$ 0,005
0,050	0,049	0,051	0,050	0,001	0,050 $\pm$ 0,001
0,038	0,036	0,040	0,038	0,002	0,038 $\pm$ 0,002
0,021	0,020	0,022	0,021	0,001	0,021 $\pm$ 0,001

## Додаток В

Склад, властивості та галузі застосування деяких пластичних мастил

Таблиця В.1

Склад, експлуатаційні характеристики та галузі застосування пластичних мастил [1]

Мастило (ГОСТ, ТУ)	Галузь застосування	Основні експлуатаційні характеристики	Склад
1. Мастила загального призначення			
Солідол С Прес-Солідол С (ГОСТ 4366-76) Замінники: Солідол Ж Літол-24	Відносно грубі вузли тертя механізмів і машин, транспортних засобів, військової та сільськогосподарської техніки; ручний та інший інструмент, шарнірні, гвинтові, ланцюгові передачі, тихохідні шестерні редуктори тощо	Хороша водостійкість, колоїдна стабільність, захисні властивості, вузький діапазон робочих температур і низька механічна стабільність. Роботоздатні за температури $-30... +65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в потужних механізмах (підшипники, шарніри, блоки тощо) від $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$	Суміш олив кислотнolужного (70 %) і селективного (30 %) очищення, загущена кальцієвими милами кубових залишків синтетичних жирних кислот ( $\text{C}_{20}$ і вище) і низькомолекулярних синтетичних жирних кислот $\text{C}_5\text{--C}_6$
Солідол Ж, Прес-Солідол Ж (ГОСТ 1033-79) Замінники: Літол-24, Уніол-1	Грубі вузли тертя в машинах і механізмах транспортних засобів, військової техніки, ручний та інший інструмент, гвинтові та ланцюгові передачі, тихохідні шестерні редуктори тощо	За основними характеристиками близький до синтетичних солідолів. Має кращі в'язкісно-температурні властивості, менше загущується при зберіганні, а також тиксотропно не підсилюється при перерві після руйнування. Роботоздатні за температури $-30...+65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в потужних механізмах (підшипники, шарніри тощо) від $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$	Суміш нафтових олив середньої в'язкості, загущена гідратованим кальцієвим милом жирних кислот, які входять до складу природних (рослинних та тваринних) жирів
Солідол Ж (ТУ У 25404313.001-98) АЗМОЛ солідол ЖСХ (ТУ У 23.2-00152365-144-2003)	Грубі вузли тертя кочення і ковзання машин та механізмів транспортних засобів, сільськогосподарської техніки, ручного інструменту, гвинтових та ланцюгових передач, тихохідних шестерних передач тощо	Роботоздатні за температури $-30\text{ (50)}.. +65\text{ }^{\circ}\text{C}$	Загущувач гідратоване кальцієве мило



Продовж. табл. В.1

Мастило (ГОСТ, ТУ)	Галузь застосування	Основні експлуатаційні характеристики	Склад
АЗМОЛ Графітна Ж (ТУ 38.301-48-34-95)	Вузли тертя ковзання грубих важко навантажених тихохідних механізмів (ресори, домкрати, торсанні підвіски гусеничних машин, різьбові з'єднання, шестерні передачі, ходові винти	Роботоздатні за температури –20...+60 °С, допускається до застосування при температурі нижче –20 °С в ресорах і подібних пристроях	Загущувач гідратоване кальцієве мило
Агрінол Солідол (ЕР 2,3) (ТУ У 23.2-30802090-009:2005)	Різнорічні вузли тертя, підшипники кочення і ковзання, шарніри, гвинтові і ланцюгові передачі, редуктори сільськогосподарських і транспортних машин, промислового і будівельного обладнання з підвищеними вимогами до зносостійкості і роботоздатності при високих навантаженнях	Хороші трибологічні характеристики	Містить спеціальні антифрикційні добавки
Графітна УСсА (ГОСТ 3333-80) Замінники: Солідол С, Солідол Ж Літол-24 з добавкою 10 % графіту	Вузли тертя ковзання важко навантажених тихохідних механізмів та машин (ресори, підвіски, відкриті зубчасті передачі тощо)	Роботоздатні за температури –20...+70 °С; допускається до застосування при температурі нижче –20 °С в ресорах і подібних пристроях	Високов'язка нафтова олива, загущена кальцієвим милом з добавкою 10 % графіту
2. Багатоцільові мастила			
Літол-24 (ГОСТ 21150-87) Замінники: Літол-24РК, Алюмол Зимол	Підшипники кочення і ковзання всіх типів, шарніри, зубчасті та інші передачі, поверхні тертя колісних і гусеничних транспортних засобів, електричних машин тощо	Висока колоїдна, хімічна і механічна стабільність, водостійкість навіть в киплячій воді. Роботоздатне за температури –40...+120 °С, короткочасно зберігає роботоздатність при температурі +130 °С	Нафтова олива в'язкою 60–75 мм <sup>2</sup> /с при 50 °С, загущена літєвим милом 12-гідроксистеаринової кислоти; містить антиокислювальний та в'язкісний добавки
Фіол-1 (ТУ 38 УРСР 2011247-80) Замінник: Фіол-2	Вузли тертя, змащувальні через прес-масльонки або від централізованої системи подачі мастила; гнучкі вали або троси управління в оболонках; малопотужні редуктори, легко навантажені малогабаритні підшипники кочення тощо	Водостійке. Роботоздатне за температури –40... +120 °С	Суміш нафтових олив, загущена літєвим милом 12-гідроксистеаринової кислоти; містить антиокислювальний та в'язкісний добавки

Продовж. табл. В.1

Мастило (ГОСТ, ТУ)	Галузь застосування	Основні експлуатаційні характеристики	Склад
АЗМОЛ Фіол-2 (ТУ У 23.2- 00152365-174- 2003)	Підшипники кочення ковзання, зубчастих передач індустриальних машин і механізмів, передач станків, кон- веєрів і іншого подібного обладнань працюючих при малих і середніх навантаженнях	Роботоздатне за темпе- ратури $-40 \dots +120 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Загущувач літієве мило
3. Мастила загального призначення для підвищених температур			
1-13 АЗМОЛ 1-13 (ТУ 38.5901257- 90) Замінник: Літол-24	Різні підшипники кочен- ня, рідше – ковзання; підшипники електро- двигунів, ступиць коліс застарілих автомобілів тощо	Водостійкість низька, при контакті з водою емульгується і розчи- няється в ній. Роботоздатні за темпе- ратури $-20 \dots +110 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Суміш нафтових олив низької та середньої в'язкості, загущена нат- рієвим милом жирних кислот касторової оли- ви; містить небагато кальцієвого мила тих же жирних кислот
Агрінол 1-13 ТУ У 23.2- 30802090-014- 2002)	Вузли тертя кочення і ковзання механізмів і машин	Роботоздатне за темпе- ратури $-20 \dots +110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . В достатнє потужних меха- нізмах зберігає робото- здатність при темпера- турі до $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Загущувач натрієве і кальцієве мила
Консталін (ГОСТ 1957-73) Замінники: Літол-24, 1-13	Вузли тертя вентиляторів, підшипників кочення на залізничному транспорті та інше	Водостійкість низька, при контакті з водою емульгується і розчи- няється в ній. Роботоздатне за темпе- ратури $-20 \dots +110 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Циліндрова олива, загу- щена натрієвими мила- ми жирних кислот кас- торової оливи
4. Термостійкі мастила			
ВНИИ НП-219 (ТУ 38.101471- 74) Замінники: ВНИИ НП-207, ЦИАТ ИМ-221	Підшипники кочення електродвигунів і стар- тер-генераторів з підви- щеним навантаженням і частотою обертання до $9000 \text{ хв}^{-1}$ , кулькогвинтові передачі літальних апаратів	Роботоздатне за темпе- ратури $-50 \dots +200 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Кремнійорганічна рідина, загущена комплекс- ним милом; містить антиокислювальний додаток та дисульфід молібдену
БНЗ-4 (ТУ 38 УРСР 201197-80) Замінники: БНЗ-5 Силікол	Вузли тертя, які сти- каються з парами води і агресивних речовин, вер- тикальні і нахильні вузли тертя індустриальних ма- шин, підшипники кон- веєрів сушильних камер на машинобудівних заво- дах	Стійке в присутності парів води і агресивних середовищ, висока тер- мічна і механічна ста- більність, хороші консерваційні властивості. Роботоздатне за темпе- ратури $-40 \dots +160 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Нафтова олива, загу- щена модифікованим силікагелем; містить антиокиснювальний та інші добавки

Продовж. табл. В.1

Мастило (ГОСТ, ТУ)	Галузь застосування	Основні експлуатаційні характеристики	Склад
АЗМОЛ БНЗ-4 (ТУ У 23.2-00152365-191-2004)	Вузли тертя, які стикаються з парами води і агресивних речовин, вертикальні і нахильні вузли тертя індустріальних машин, підшипники конвеєрів сушильних камер на машинобудівних заводах		Загущувач силікагель
Силикол (ТУ 38 УРСР 201149-73)	Малонавантажені підшипники кочення гарячих вентиляторів і інших індустріальних механізмів, а також при складанні вакуумних посилювачів гальм легкових автомобілів	Роботоздатне за температури $-40...+160\text{ }^{\circ}\text{C}$	Загущувач силікагель
ВНИИ НП-246 (ГОСТ 18852-73) Замінники: ВНИИ НП-231, ВНИИ НП-235	Підшипники кочення і малопотужні зубчасті передачі	Висока термічна стабільність, низька випаровуваність, хороші протизадирні характеристики і морозистійкість. Роботоздатні в вакуумі до $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па за температури $-60...+250\text{ }^{\circ}\text{C}$	Кремнійорганічна рідина, загущена неорганічним пігментом пігментом
Графітол (ТУ 38 УРСР 201172-77) Замінник: Аерол	Високотемпературні вузли тертя, переважно ковзання; гарячі вентилятори, петлі і замки дверей сушильних камер і інших індустріальних механізмів	Висока термічна стабільність, низька випаровуваність, хороші протизадирні властивості, задовільна водостійкість. Роботоздатне за температури $-25...+160\text{ }^{\circ}\text{C}$	Нафтова залишкова олива, загущена модифікованим аеросилом; містить графіт
АЗМОЛ Графітол (ТУ У 23.2-00152365-178-2003)	Високотемпературні вузли тертя (підшипники кочення і ковзання, сполучних поверхонь) промислового обладнання	Роботоздатне за температури $-15...+160\text{ }^{\circ}\text{C}$	Загущувач силікагель
АЗМОЛ Аерол (ТУ У 23.2-00152365-177-2003)	Підшипники кочення промислового обладнання, працюючих при підвищених навантаженнях	Роботоздатне за температури $0...+160\text{ }^{\circ}\text{C}$	Загущувач силікагель

## Фізико-хімічні властивості деяких пластичних мастил [2]

Товарне найменування	Температура краплепадіння, °С, не менш	Пенетрація при 25 °С, 10 <sup>-4</sup> мм	Межа міцності при 20 °С, Па	В'язкість при 0 °С та швидкості деформації 10 с <sup>-1</sup> , Па·с	Колоїдна стабільність %, не більше
1. Пластичні мастила загального призначення					
Солідол С	85 ...105	260...310	200...500 (при 50 °С)	< 190	1...5
Солідол Ж	78	230...290	196 (при 50 °С)	< 250	–
1-13	120	180...250	500...1000	< 500	20
Графітна	130	225...275	150...300	250...500	8...20
2. Мастила багатоцільові					
Літол-24	185	220...250	500...1000	0< 280	12
Фіол-1	185	310...340	> 250	< 200	25
Фіол-2	188	265...295	300	< 250	16
3. Термостійкі мастила					
ЦИАТ ИМ-221	200	280...160	250...450	80...200	7
ВНИИ НП-207	250	220...245	250...500	180...200	7
ВНИИ НП-246	–	345	80...240 (при –80 °С)	500 (при –40 °С)	10
Уніол-1	200	280...320	200...500	< 160	10
Графітол	250	265...295	350...700	300...600	8
ПФМС-4с	–	–	100...200	200...250	1,6
Силикол	250	220...250	700...1000	< 550	9

1. Вітчизняні пластичні мастила і їх зарубіжні аналоги / [К. Баранський, Н. Курилюк, О. Ніколайчук та ін.]. – Київ, 2009. – 34 с. – (Методичні рекомендації по хімотології № 58).

2. Паливно-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення / за ред. В. Я. Чабанного. – Кіровоград: Центральне Українське видавництво, 2008. – 353 с.

## Додаток Г

## Акти впровадження

# ЄКСІМ

73011, м. Херсон, вул. Домобудівна 11, т. (0552) 29-10-26, 29-10-27  
ЄДРПОУ 37353184, МФО 351005, р/р UA933510050000026002402714300 в АТ «Укрсиббанк»



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ПП «ЄКСІМ»

С. В. Лагутенко

Вересня 2020р.**АКТ**

випробування регенованої індустріальної оливи МГЕ-46В, одержаної  
при її адсорбційному очищенні на сумішевих сорбентах

Цим актом підтверджується, що спеціалістами ПП «ЄКСІМ» (м. Херсон) було проведено експериментальне дослідження зразків регенованої оливи МГЕ-46В, одержаних при її адсорбційному очищенні на сумішевих сорбентах, які склались із регенованих активованого вугілля (АВ) марки Деколар А та кізельгуру (К) марки Бекогур 200 та Бекогур 3500, що були отримані в дисертаційній роботі Худоярової Ольги Степанівни «Комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів».

Очищення (регенерація) спрацьованої індустріальної оливи МГЕ-46В проводили в гідродинамічному режимі ( $n = 1000$  об/хв) за кімнатної температури (20–25 °С) впродовж 45–60 хв. Одержані результати випробувань зразків спрацьованої та регенованої оливи МГЕ-46В (таблиця) показали, що застосування сорбційних методів з використанням сумішевих сорбентів (АВ+К) дозволяє одержати оливу, яка за основними показниками задовольняє вимогам нормативних документів для товарних олив цього класу.

Таблиця

## Фізико-хімічні показники індустріальної оливи МГЕ-46В

№ з/п	Найменування показника	Олива МГЕ-46В			Метод вимірювання
		товарна *	спрацьована	регенерована	
1	Кінематична в'язкість при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	41,4–50,5	53	51	ДСТУ ГОСТ 33
2	Масова частка води, % мас.	відсутність	0,23	сліди	ГОСТ 2477-65
3	Кислотне число, мг КОН/г	0,7–1,5	3,5	1,7	ГОСТ 11362
4	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	190	185	190	ДСТУ ГОСТ 4333:2018
5	Механічні домішки, % мас.	відсутність	0,37	відсутність	ГОСТ 6370-83
6	Густина, г/см <sup>3</sup>	0,890	0,900	0,895	ГОСТ 3900-85

\* Виробник АРІАН, Фастівський завод технічних масел, Київська обл., ТУ У 23.2-20574128-066:2007

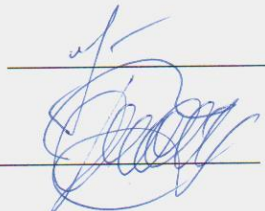
Порівняльні дослідження спрацьованої та регенованої індустріальної оливи МГЕ-46В показали, що в результаті адсорбційного очищення різко змінюється колір оливи від темно-коричневого або чорного до світло-жовтого або блідо-оранжевого. Крім того, наведені в таблиці результати показують, що за всіма основними фізико-хімічними показниками регенована олива відповідає таким, що характеризують товарну оливу цього класу, та може повністю або часткового використовуватись в редукторах ливарних машин.

## Висновки

Одержані експериментальні результати свідчать не лише про високу ефективність та перспективність сорбційного методу очищення індустріальних олив з використанням регенованих сумішевих сорбентів (АВ і К), а і про можливість використання та розширення вітчизняної сировинної бази мастильних матеріалів.

Головний технолог  
ПП «ЕКСІМ»

Начальник виробничої  
лабораторії



Шпитко М.І.

Булдигін С.П.





ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ПП «ЄКСІМ»

С. В. Лагутенко

11 вересня 2020 р.

**АКТ**

випробування пластичного мастила серії ПМ, одержаного  
при комплексному сорбційному очищенні промислових стічних вод від  
сульфід- та купрум(II)-іонів

Цим актом підтверджується, що спеціалістами ПП «ЄКСІМ» (м. Херсон) було проведене експериментальне дослідження зразків пластичного мастила серії ПМ, одержаних при комплексному сорбційному очищенні промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів, що були отримані в дисертаційній роботі Худоярової Ольги Степанівни «Комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів».

Дослідження проводились в цеху вторинної переробки поліетилену (ПЕНТ + ПЕВТ) на вальцях СМ-ПЕ 1500 600/660 Л. М1, виготовлених Ярославським заводом полімерного машинобудування (РФ). Високонавантаженою парою тертя служили валкові підшипники ГОСТ 8119-75. При дослідженні порівнювали навантажувальні ( $P_{\max}$ ) та температурні ( $T$ , °C) характеристики вузла тертя при експлуатації стандартних, рекомендованих для таких пар тертя мастильних матеріалів: солідол Ж ГОСТ 1033-79, солідол С, солідол СК<sub>а</sub> 2/1-2 (ГОСТ 463-76), мастило 1-13 (ГОСТ 23258-78) а також виготовлених нових мастильних композицій серії ПМ.

Експлуатаційні дослідження показали, що промислові мастила цієї серії, наприклад солідол Ж ГОСТ 1033-79, працюють лише при температурах, що не перевершують  $50 \pm 60^\circ\text{C}$ , тоді як реальна температура в парах тертя означеного технологічного процесу суттєво вище. В таких умовах пластичне мастило переходить в рідкий стан та витікає із контактної зони тертя, що може призвести до заїдання, наклепу валкових підшипників та виходу із робочого стану.

Розроблені нові карбон-сульфурвмісні мастила вводили шляхом точкового спринцювання валкових підшипників. При цьому швидкість обертання заднього окружного валу вальців складала  $0,557 \pm 0,033$  м/с; розраховане навантаження на вал складало 160 т/см, а температура 150-160 °C. В процесі експлуатації пластичних мастил серії ПМ встановлено стійкий

режим роботи валкових підшипників без нагрівання валу і корпусу вальців а також торцевих запірних кришок.

Через 12 місяців експлуатації розроблених карбон-сульфурвмісних мастил був проведений профілактичний огляд валкових підшипників а також стан самого пластичного мастила ПМ. Поверхня підшипників чиста, прозора, без накатів та тріщин. Саме пластичне мастило ПМ за період експлуатації не зазнало термічного або хімічного руйнування.

### Висновки

Одержані експериментальні результати свідчать про високі термічні та навантажувальні властивості розроблених нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил серії ПМ та можливість їх ефективного використання у вузлах тертя обладнання полімерного машинобудування.

Головний технолог  
ПП «ЄКСІМ»

Начальник виробничої  
лабораторії



Шпитко М.І.

Булдигін С.П.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»



Перший проректор з науково-педагогічної роботи по організації навчального процесу та його науково-методичного забезпечення

*О. М. Васілевський*  
« 20 » червня 2020 р.

## АКТ

**впровадження результатів дисертаційної роботи старшого викладача кафедри хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського Худярової Ольги Степанівни «Комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів» у навчальний процес**

Цим актом підтверджується, що у Вінницькому національному технічному університеті в навчальний процес студентів спеціальностей 101 «Екологія» та 183 «Технологія захисту навколишнього середовища» впроваджено такі результати дисертаційної роботи Худярової О. С. «Комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів»:

- результати досліджень сорбційного очищення стічних вод окремих промислових виробництв (промивних вод гальванічних виробництв від купрум(II)-іонів та стічних вод хімічних та нафтохімічних виробництв від сульфід- і гідросульфід-іонів) з використанням регенованої суміші активованого вугілля та кізельгуру;
- результати досліджень регенерації відпрацьованих сорбентів, що використовувались у технологічних процесах в харчовій промисловості;
- результати досліджень утилізації відпрацьованих сорбентів після очищення стічних вод шляхом отримання консистентних мастил.

Таким чином, комісія констатує, що наведені результати дисертаційної роботи Худярової О. С. використовуються в навчальному процесі у Вінницькому національному технічному університеті під час викладання таких дисциплін: «Фізико-хімічні та біологічні системи очищення води» та «Технології переробки відходів».

Директор Інституту екологічної безпеки та моніторингу довкілля,  
д.т.н., професор

В. Г. Петрук

Заступник директора Інституту екологічної безпеки та моніторингу довкілля з навчально-методичної роботи, к.т.н., доцент

І. В. Васильківський

Завідувач кафедри екології та екологічної безпеки,  
к.т.н., доцент

В. А. Іщенко



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

Вінницького державного педагогічного

університету імені Михайла Коцюбинського

Алла КОЛОМІЄЦЬ

« 24 » грудня 2020 р.

## АКТ

**впровадження результатів дисертаційної роботи старшого викладача кафедри хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського  
Худярової Ольги Степанівни  
«Комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів» у навчальний процес**

Члени комісії у складі: завідувача кафедри хімії та методики навчання хімії, д.пед.н., доцента Блажка О.А.; д.т.н., професора Сакалової Г.В.; к.т.н., доцента Василінич Т.М. склали цей акт про те, що у Вінницькому державному педагогічному університеті імені Михайла Коцюбинського на кафедрі хімії та методики навчання хімії під час викладання дисциплін: «Хімія навколишнього середовища», «Колоїдна хімія», «Загальна хімічна технологія» для студентів спеціальності 102 Хімія і 014.06 Середня освіта (Хімія) впроваджені в навчальний процес такі результати дисертаційної роботи Худярової О.С.:

- результати досліджень регенерації сумішних сорбентів (AB+K) після очистки цукрового сиропу;
- результати досліджень комплексної сорбційної технології очищення промислових стічних вод харчової, електрохімічної (процес міднення), хімічної та нафтохімічної промисловості, а також регенерації індустриальних олив машинобудівної промисловості.

Таким чином, комісія констатує, що наведені результати дисертаційної роботи Худярової О.С. використовуються в навчальному процесі у Вінницькому державному педагогічному університеті імені Михайла Коцюбинського.

Завідувач кафедри хімії та  
методики навчання хімії  
д.пед.н., доцент

Олег БЛАЖКО

Професор кафедри хімії та  
методики навчання хімії  
д.т.н., професор

Галина САКАЛОВА

Доцент кафедри хімії та  
методики навчання хімії  
к.т.н., доцент

Тамара ВАСИЛІНИЧ